

TESE DE DOUTORADO

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

“ESTABILIDADE E SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS LÍQUIDOS LEVITADOS”

Abdala Mohamed Saleh

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roberto Antonio Clemente
Departamento de Eletrônica Quântica
Instituto de Física “Gleb Wataghin”
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Tese submetida ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP -
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Física

Campinas - SP - Brasil

31/01/2003

*À minha querida esposa Pascoalina
e ao meu querido filho Hayan*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto Antonio Clemente pela amizade, pela orientação e competência.

À minha mãe Siria, que embora não esteja mais conosco, foi uma das grandes incentivadoras desta minha jornada.

Ao meu pai Mohamad, por suas palavras carinhosas e cheias de sabedoria.

Aos meus irmãos Khadiga, Ibrahim, Ali, Samira, Samir por estarem sempre permitindo uma troca coletiva de incentivos.

Ao meu sétimo "irmão" Caroli, por sua constante receptividade e amizade.

Ao Catalão, pelos CD's de chorinho que muitas vezes me fizeram sorrir.

Ao Professor Paulo Sakanaka, por suas sugestões na utilização do programa Mathematica.

Ao coleguismo do Carlos e da Ana Márcia, ambos do Grupo de Plasma.

Ao Alexei e ao Pablo, por suas dicas valiosas acerca de problemas computacionais.

Ao pessoal da CPG: Maria Ignez, Alessandra e ao Armando pela disposição em me auxiliar em vários momentos de dificuldades burocráticas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR) pelo esforço em me conceder o afastamento para realização deste trabalho.

Às diversas pessoas, não citadas aqui, que me estimularam e torceram por mim.

Agradeço à CAPES/PICDT pelo auxílio financeiro.

Resumo

Este trabalho abordou três aspectos teóricos dentro do estudo dos metais líquidos levitados. No primeiro abordamos a origem das instabilidades ocorridas no aparato experimental TEMPUS, no qual ocorre a expulsão das amostras da sua posição de equilíbrio. Para isto, apresentamos cálculos de forças e torques que surgem em condutores elipsoidais submetidos a campos magnéticos oscilantes em condições de microgravidade. As forças são restauradoras e surgem devido ao afastamento axial e lateral do condutor (considerado rígido), a partir da sua posição de equilíbrio. Os torques que surgem devido às bobinas de aquecimento, mediante uma rotação rígida da gota em torno do eixo perpendicular ao das bobinas, apresentam-se como restauradores para uma elongação superior a um e desestabilizantes para uma elongação menor que um. Os causados pelas bobinas de posicionamento são desestabilizantes no intervalo de elongação entre um e dois, para as demais elongações, apresentam-se como restauradores. Para a situação de bobinas de aquecimento desligadas, a taxa de crescimento dos movimentos desestabilizantes de virada do condutor está compreendida entre as escalas associadas aos movimentos de pulsação da superfície da gota e seu decaimento. Portanto, há tempo suficiente para acessar, diversas vezes, a forma prolata com elongação entre um e dois, o que causa um efeito ponderomotivo desestabilizante. O segundo aspecto da tese mostra, a partir de hipóteses diferentes da de Avrami (tradicional), a existência de outras soluções para o problema geométrico do *impingement* (termo utilizado na literatura para dar a noção de colisão entre os grãos solidificados em crescimento), como também a relevância de se incluir ou não a contribuição dos chamados núcleos fantasmas. O terceiro aspecto refere-se a um modelo simplificado de solidificação que reproduz a curva de temperatura (incluindo a recalescência) e fração solidificada em função do tempo. Nosso modelo levou em conta os efeitos de *impingement* e as diferenças de calores específicos do sólido e do líquido. Aplicamos tal modelo a uma curva obtida experimentalmente para o Zr através do aparato experimental TEMPUS, durante a segunda Missão Internacional do Laboratório de Microgravidade na nave espacial Columbia, em 1994. Os resultados numéricos mostram que o acordo com as curvas experimentais dependem do modelo de *impingement* adotado.

Abstract

This work focuses three theoretical aspects within the framework of levitated liquid metals. In the first one, we treated the origin of instabilities that occur in TEMPUS experimental apparatus, in which samples were pushed away from the center of the cage. To this end, we calculated forces and torques arising on ellipsoidal conductors positioned by oscillating magnetic fields, in ambient of microgravity. Forces, arising from axial and lateral rigid shifts of the metallic drop from their equilibrium position, are restoring. The torques due to heating coils, under rigid rotation of the sample are restoring when the drop elongation is larger than unity and they may cause instability when the drop elongation is lower than one. For elongations between one and two unstable flipping is caused by the positioning coils. For other elongations, the torques are restoring. When the heating coil is switched off, the growth rate of flipping motion is comprised between the time scales of drop surface pulsation and its damping time. Hence, in such case, the prolate shape of the drop, with elongation between one and two, is accessed many times producing an overall unstable ponderomotive effect. The second aspect of the thesis shows, starting from hypotheses different from those adopted by Avrami (traditional treatment), the existence of other solutions for the geometrical problem of impingement (this term gives the notion of collision among solidified growing grains), as well as, the relevance to include or not the contribution of phantom nuclei. The last aspect is related with a simplified model of solidification that reproduces the temperature curve (with recalescence) and the solidified fraction as functions of time. Our model take into account impingement effects and possible differences between specific heats of solid and liquid phases. We applied such treatment to an experimental curve for Zr, which was obtained in TEMPUS apparatus, during the International Microgravity Laboratory Mission 2 (IML-2) on board of Space Shuttle Columbia, in 1994. The numerical results show that the agreement with the experimental curve depends of the adopted impingement model.

Índice

Introdução	1
1 Preliminares	5
1.1 Técnicas experimentais de super-resfriamento	5
1.1.1 Técnicas de dispersão e fluxing	5
1.1.2 Tubos de queda	11
1.1.3 Levitação eletromagnética	12
1.1.4 Levitação eletromagnética espacial	17
1.1.5 Tensão superficial, viscosidade e calor específico de metais líquidos .	21
Referências Bibliográficas	23
2 Equilíbrio e Estabilidade das Gotas Condutoras	25
2.1 Cálculo das forças	31
2.2 Cálculo dos torques	34
2.3 Equilíbrio de pressões na superfície das gotas	40
Referências Bibliográficas	46
3 Solidificação em Metais Líquidos Super-Resfriados	48
3.1 Cinética de Cristalização	53
3.1.1 Formulação geométrica da cristalização	53
3.1.2 Formulação estatística da cristalização	57
3.2 Outras soluções para impingement geométrico	64
3.2.1 Caso $i=2$	64

3.2.2	Caso $i < 1$	66
3.3	Razão de nucleação e velocidade de crescimento	69
3.4	Modelo de Solidificação	76
3.4.1	Discussão	81
	Referências Bibliográficas	83
4	Conclusões	86
5	Apêndices	91
A	Coordenadas Esferoidais Prolatas e Oblatas	91
	Referências Bibliográficas	96
B	Polinômios e Funções Associadas de Legendre de Segunda Espécie	97
	Referências Bibliográficas	99
	Publicações	100

Introdução

Nas últimas décadas vem se observando uma grande expansão no estudo e desenvolvimento de novos materiais e, dentro deste abrangente assunto, os materiais líquidos super-resfriados possuem um destacado papel. Para esses materiais, é de interesse o conhecimento de suas propriedades termo-físicas e de seu comportamento durante a solidificação ou eventual vitrificação. Progressivamente, as técnicas experimentais de processamento de tais materiais, sem qualquer contato físico da amostra líquida super-resfriada com um compartimento sólido (*containerless processing*), vem sendo aperfeiçoadas, permitindo alcançar maiores níveis de super-resfriamento. Tais técnicas permitem anular os efeitos de nucleação heterogênea devidas a contato físico com paredes, que normalmente dominariam o comportamento da solidificação da amostra fundida. Além disso, se as amostras fundidas são processadas num ambiente ultrapuro, a nucleação heterogênea induzida por impurezas também é reduzida de forma apreciável e, dessa forma, é possível atingir valores de super-resfriamento não alcançados por outros métodos.

Uma explicação básica acerca do fenômeno do super-resfriamento necessita como ponto de partida tratar das fases sólida e líquida de um material, bem como de sua transição de fase, que se caracteriza como uma conversão espontânea de uma fase em outra, a uma temperatura característica e a uma dada pressão. Geralmente, um material no estado sólido apresenta-se estável abaixo de sua temperatura de fusão (T_f) e, acima desta temperatura, a sua fase líquida é mais estável. Em outras palavras isto indica que à temperatura menor que a de fusão o seu potencial químico no estado sólido é menor que o potencial químico no estado líquido. Portanto, à temperatura de transição, ambos os potenciais se igualariam.

No processo de resfriamento de uma amostra derretida (partindo-se de uma temperatura maior que T_f), ao se atingir uma temperatura inferior a T_f , a amostra pode se cristalizar ou pode manter-se no seu estado líquido. Este último estado denomina-se Estado Líquido Super-Resfriado (na literatura encontramos os termos *undercooled* ou *super-cooled* para designação deste estado). A temperatura de super-resfriamento $\Delta T = T_f - T$ é definida como a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura da amostra.

De acordo com o grau de super-resfriamento alcançado pelo líquido, surgem pequenos aglomerados ou embriões que podem se desenvolver como regiões ordenadas. Estes aglomerados apresentam diferentes tamanhos e podem ser destruídos ou criados de acordo com as flutuações térmicas existentes na amostra. Para dar início à solidificação é necessário que se alcance um raio crítico do aglomerado, que permitirá o desenvolvimento da nova fase cristalina. Nesse caso, o aglomerado é denominado de núcleo e o processo em si recebe a denominação de nucleação.

Por meio das amostras derretidas e super-resfriadas é possível acessar o processo de solidificação em estados termodinâmicos afastados do equilíbrio. Tais estados (metaestáveis) são encontrados numa grande gama de materiais, tais como, fases cristalinas metaestáveis, quasi-cristais, vidros metálicos, etc. Todos estes materiais são interessantes devido às suas extraordinárias propriedades físicas. Como exemplo, podemos citar os vidros metálicos, que apresentam uma grande resistência a tensões mecânicas, suportam bem a corrosão e a fadiga.

Esta tese aborda aspectos teóricos relacionados a um dos métodos existentes de processamento (sem contato físico) denominado levitação eletromagnética espacial. A tese está organizada da seguinte forma. Na Introdução definimos, de forma qualitativa, alguns termos básicos comumente empregados na literatura do assunto em questão: estado de super-resfriamento, nucleação (homogênea e heterogênea). O Capítulo 1 (Preliminares) aborda o assunto das técnicas de *containerless processing* ou processamento sem contato físico da amostra com qualquer compartimento. Na Seção 1.1, apresentaremos algumas técnicas experimentais de super-resfriamento existentes, tais como, emulsão, *fluxing*, tubo de queda, levitação eletromagnética (terrestre) e Levitação Eletromagnética Espacial (que nos interessa diretamente). Na última Seção do 1º Capítulo, serão tratadas sucintamente as técnicas para se obter a tensão superficial, viscosidade e o calor específico de metais líquidos, empregando a técnica de levitação eletromagnética. No 2º capítulo, apresentaremos o estudo sobre a estabilidade de metais líquidos levitados em experimentos espaciais. Isto foi desenvolvido através das Seções 2.1 e 2.2, nas quais as forças e torques sobre as gotas condutoras prolatas e oblatas serão, respectivamente, calculadas. Na Seção 2.3

estudaremos o Equilíbrio de Pressões na Superfície das Gotas.

O 3º Capítulo será desenvolvido com o objetivo de se formular um modelo adequado e simplificado de solidificação em metais líquidos, aplicável a um resultado experimental da amostra de Zr, obtida no aparato TEMPUS (ambiente de microgravidade). As propriedades termo-físicas do Zr não são bem conhecidas e, além disso, é grande o seu interesse tecnológico, como por exemplo, em reatores nucleares. Mencionemos, também, que algumas ligas ternárias e quaternárias recentemente investigadas ($\text{Zr}_{80}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}$, $\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}$), baseadas no Zr, não se cristalizam, mesmo com baixas taxas de resfriamento (5K/s). Com essas considerações e com a escassez de boas curvas de temperatura em função do tempo para metais puros, justificamos a escolha do Zr. No decorrer da explanação abordaremos diversas questões fundamentais relacionadas ao problema da cinética de cristalização em metais líquidos.

Na Seção 3.1.1 serão abordadas as equações fundamentais da formulação geométrica da cristalização desenvolvida por Avrami [1].

Na Seção 3.1.2 apresentaremos a equação de KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) para a fração cristalizada, por meio de uma formulação estatística.

Na Seção 3.1.3 discutiremos sobre as divergências que existem na literatura acerca da expressão adequada para a fração cristalizada *versus* o tempo, numa amostra líquida em processo de solidificação.

Na Seção 3.2 demonstraremos, de forma inédita, que o caráter empírico da expressão de Hillert pode ser eliminado para dois casos de diferentes hipóteses para o fenômeno de *impingement*, apresentados nas Seções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Para o primeiro caso, propusemos uma expressão que satisfaz auto-consistentemente as expressões fundamentais de Avrami. Para o outro caso, a justificativa geométrica auto-consistente é fornecida ao considerarmos as sobreposições dos grãos como finitas e não infinitas como supunha Avrami.

Como seqüência à descrição da solidificação, é necessário definir expressões de razão de nucleação (por unidade de volume e por unidade de tempo) e velocidade de crescimento da interface sólido-líquido dos grãos, que será feito na Seção 3.3. A razão

de nucleação heterogênea levará em consideração as diferenças entre os calores específicos do sólido e líquido. A velocidade de crescimento será considerada proporcional ao super-resfriamento.

Com todas essas quantidades acima tratadas (efeitos de *impingement*, razão de nucleação heterogênea e razão de crescimento linear dos grãos) ficaremos aptos, na Seção 3.4, a escrever e resolver numericamente (empregando o pacote Mathematica) a equação para a fração cristalizada, que fornecerá também a temperatura da amostra. A comparação será feita entre as curvas téóricas de temperatura em função do tempo e as relatadas no experimento, realizado pelo aparato TEMPUS, na segunda missão espacial de 1994. Sua discussão ocorrerá na Seção 3.4.1.

Finalmente, no Capítulo 4, apresentaremos as Conclusões e as Perspectivas Futuras do trabalho.

Capítulo 1

Preliminares

1.1 Técnicas experimentais de super-resfriamento

Uma amostra, no estado líquido super-resfriado, tem o processo de solidificação antecipado através da presença de sítios de nucleação na amostra, que favorecem a nucleação heterogênea. Estes podem ser óxidos ou as próprias paredes do compartimento. A fim de obter um super-resfriamento mais significativo, os efeitos destes contaminantes devem ser minimizados. Para que os efeitos catalíticos dos nucleantes sejam limitados, utilizam-se diferentes técnicas, como esquematizado pela Figura 1.1. Nesta seção são apresentados os métodos de dispersão, *fluxing* e tubo de queda/levitação [2].

1.1.1 Técnicas de dispersão e *fluxing*

A técnica de dispersão é baseada na divisão de todo o volume do líquido em pequenas partes que leva a uma distribuição dos nucleantes catalíticos internos num pequeno número de gotículas. Esta abordagem é apresentada esquematicamente na Figura 1.2 [3]. Nesta, a maior parte das pequenas gotas ($\cong 10\mu\text{m}$ de diâmetro) fica livre dos núcleos internos e dos sítios de nucleação de superfície, o que permite um maior super-resfriamento.

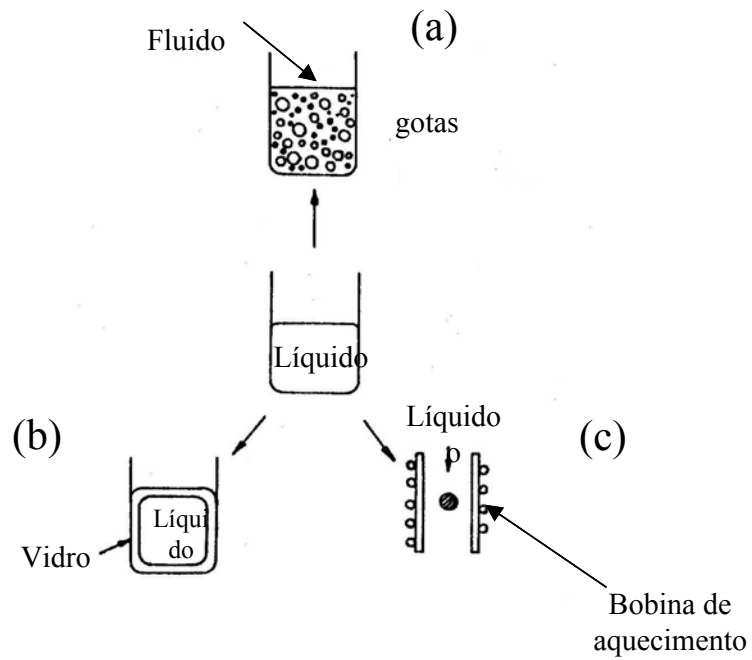


Figura 1.1 - Diferentes métodos de super-resfriamento (a)Emulsão; (b)Fluxing; (c) Tubo de Queda/Levitação

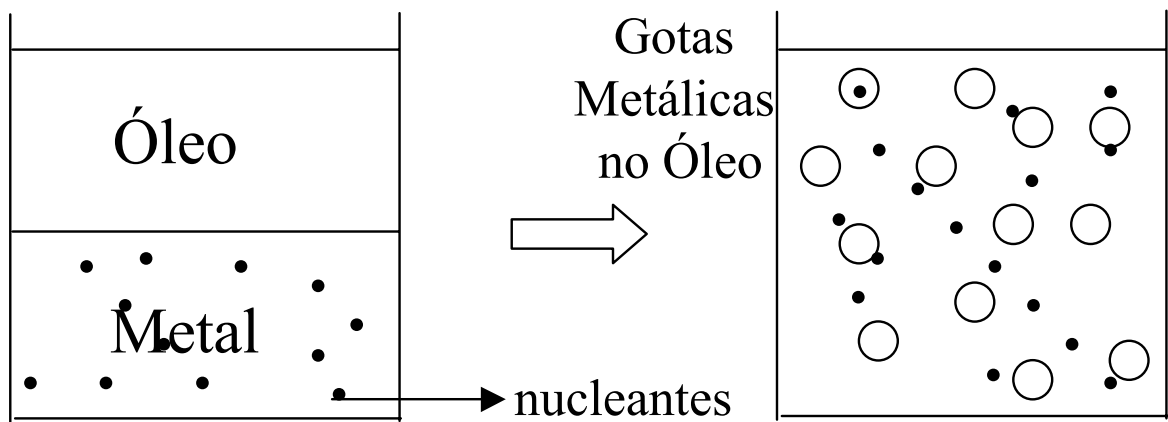


Figura 1.2 - Princípio de isolamento dos nucleantes

Um dos fatores preponderantes que determinam a extensão do super-resfriamento é o grau de refinamento no tamanho das gotas. A importância da subdivisão do líquido fornecida pelas gotas da amostra pode ser verificada através dos níveis de aumento de super-resfriamento em função do decréscimo do tamanho das partículas. Um exemplo disso é apresentado na Figura 1.3 onde são mostrados a temperatura de super-resfriamento e a cristalização de gotas de Sn em diferentes níveis de refinamento [2].

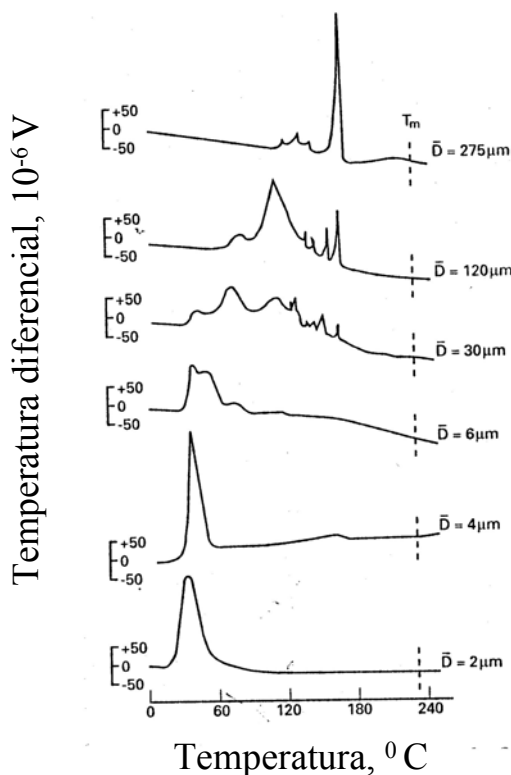


Figura 1.3 - Super-resfriamento e cristalização de gotas de Sn em diferentes níveis de refinamento: super-resfriamento aumenta conforme diminui o tamanho da gota

Os picos mostrados acima denominam-se exotermas de cristalização e surgem como efeito do calor liberado pela amostra. Os picos em torno de uma mesma temperatura em várias dispersões, com grandes diferenças de tamanho, sugerem que em

cada um dos casos a cristalização é iniciada pelo mesmo catalizador comum. Ao mesmo tempo, o deslocamento dessas exotermas para menores temperaturas (com o aumento do super-resfriamento) indica que, mesmo para gotas consideradas relativamente pequenas ($\simeq 30\mu\text{m}$ de diâmetro), provavelmente vários nucleantes estão presentes no interior delas. A temperatura de cristalização para uma dispersão com diâmetro médio das gotas de $4\mu\text{m}$ apresenta um grande valor de super-resfriamento (187K). Isto demonstra que o método de dispersão de gotas é bastante eficiente e permite o isolamento dos nucleantes sem introduzir outros sítios catalíticos. Entretanto, devido ao limitado intervalo de temperatura, este método não é de uso geral. Esta limitação é oriunda da volatilidade e instabilidade da maior parte dos fluidos empregados para dispersar as gotas no seu interior. Assim, para elevar esta faixa de temperatura utilizam-se fluidos alternativos substituindo os óleos orgânicos.

Historicamente, um trabalho importante que utilizou a técnica de dispersão foi realizado por Turnbull & Cech [4], Figuras 1.4 – 1.7.

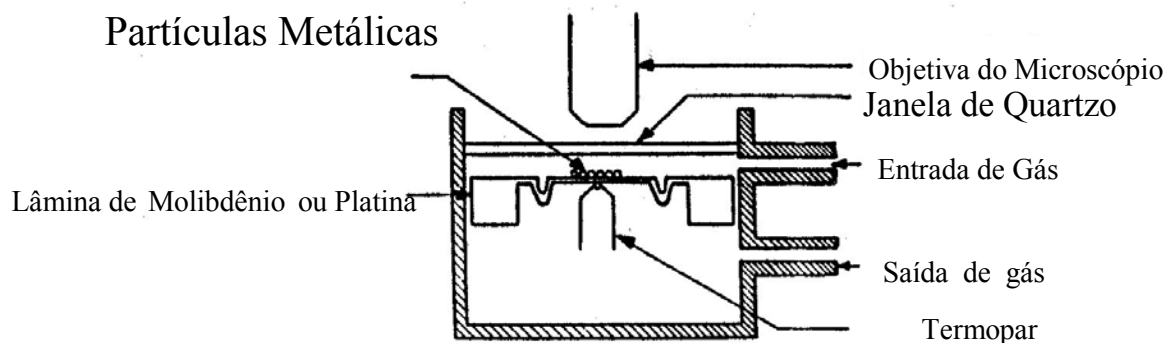


Figura 1.4 - Parte Esquemática em que está o microscópio

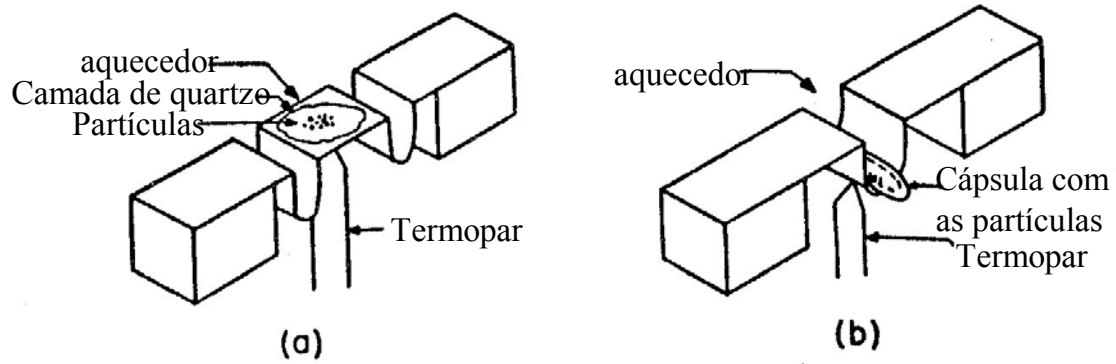


Figura 1.5 - Aparatos Experimentais

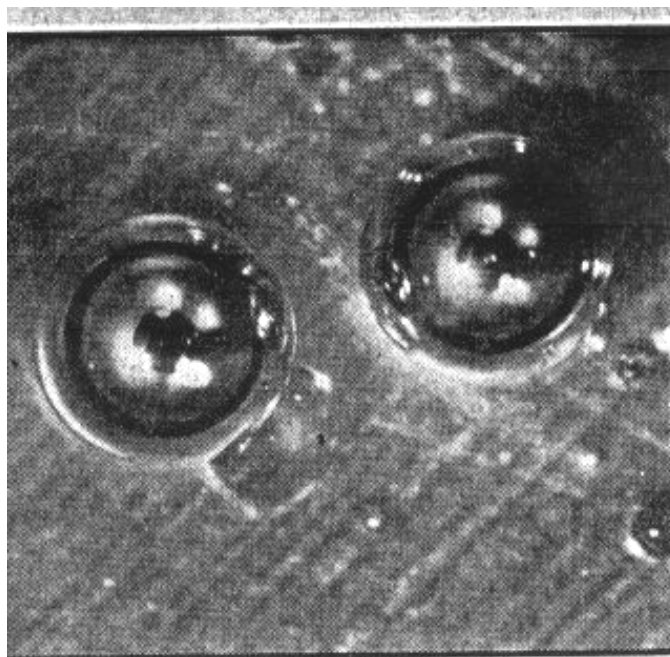


Figura 1.6 - Partículas de ouro fundidas a 1070 °C (ampliação de 75 ×)

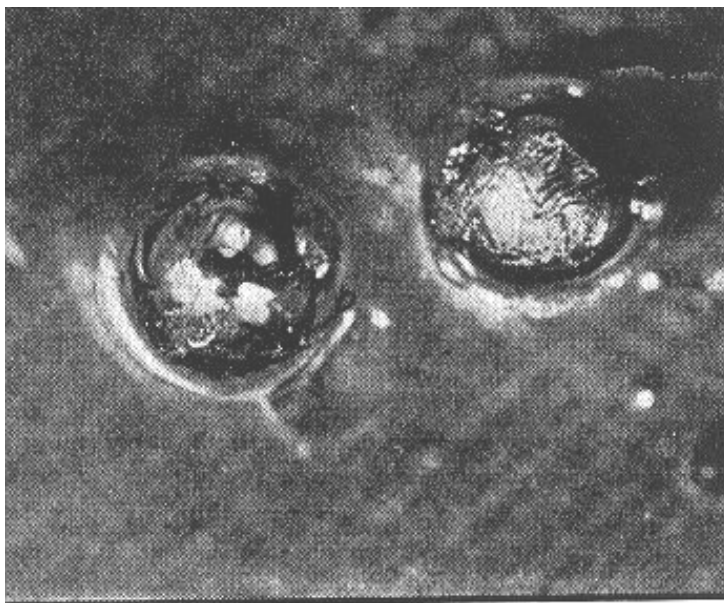


Figura 1.7 - Partículas de ouro após a solidificação a 830 °C
(ampliação de 75 ×)

A Figura 1.4 apresenta, de forma esquemática, o microscópio, as partículas metálicas a serem derretidas e solidificadas, a base que é utilizada para o aquecimento, o termopar e as entradas e saídas de gás refrigerante (hidrogênio, hélio ou vácuo). A Figura 1.5 mostra dois tipos de aparatos experimentais possíveis de serem empregados. A Figura 1.6 apresenta as partículas de ouro derretidas (a 1070°C). A Figura 1.7 mostra as mesmas após a solidificação (acompanhada de um disparo luminoso) a 830°C, com uma abrupta mudança na aparência de suas superfícies. Este trabalho é relevante, por ser um dos primeiros a descrever o fenômeno básico envolvido na solidificação de partículas de metal dispersas. Em geral, gotas de tamanho inferior a 100 μ m puderam ser super-resfriadas de forma mais extensa. Por exemplo, para pequenas partículas de ferro, pôde-se alcançar um super-resfriamento de 295°C, que é um valor apreciavelmente superior ao obtido com amostras contínuas (sem serem divididas), que é de 258°C.

Grandes super-resfriamentos não estão limitados à técnica de dispersão da amostra fundida em pequenas partículas, mas podem ser alcançados em amostras derretidas na sua forma contínua (sem divisão) por meio da técnica de *fluxing*. A técnica

denominada de *fluxing* tem por objetivo reduzir a atividade de nucleação por meio de uma camada inorgânica (por exemplo de vidro) colocada no compartimento, que funcionaria como um isolante.

Bardenheuer & Bleckmann (1939) foram os pioneiros em empregar esta técnica para super-resfriar amostras de Ni e Fe. Nesta ocasião, foi possível observar uma razão entre o super-resfriamento e a temperatura de fusão de 0.18 ($= \Delta T/T_f$) para amostras derretidas de alguns gramas [5]. A título de comparação, $\Delta T/T_f$ é da ordem de 0.20 para a nucleação chamada homogênea (livre de impurezas). O uso bem sucedido desta técnica foi confirmada em experimentos com outros metais e ligas.

1.1.2 Tubos de queda

A técnica do tubo de queda possui uma idéia simples: gotas fundidas são resfriadas e solidificadas enquanto caem livremente num tubo no qual sua atmosfera pode ser controlada. Existem várias instalações deste tipo em todo o mundo, por exemplo, um tubo de queda de 105 m na *Nasa Marshall Space Flight Center*, descrito em detalhes por [6] e ilustrado na Figura 1.8, e um outro de 47 m no Nuclear Research Center em Grenoble. Em tais experimentos, o tubo é evacuado e gotas de 1 – 5mm de diâmetro são fundidas por meio de um feixe de elétrons ou por meio de campos eletromagnéticos oscilantes. Após soltar-se a gota ela é monitorada por fotodiodos de Si ou InSb que permitirão que a recalescência (saltos de temperatura) seja detetada. O tempo de voo antes da recalescência pode ser usado junto com um modelo de fluxo de calor e temperatura inicial da gota para inferir o super-resfriamento alcançado ΔT .

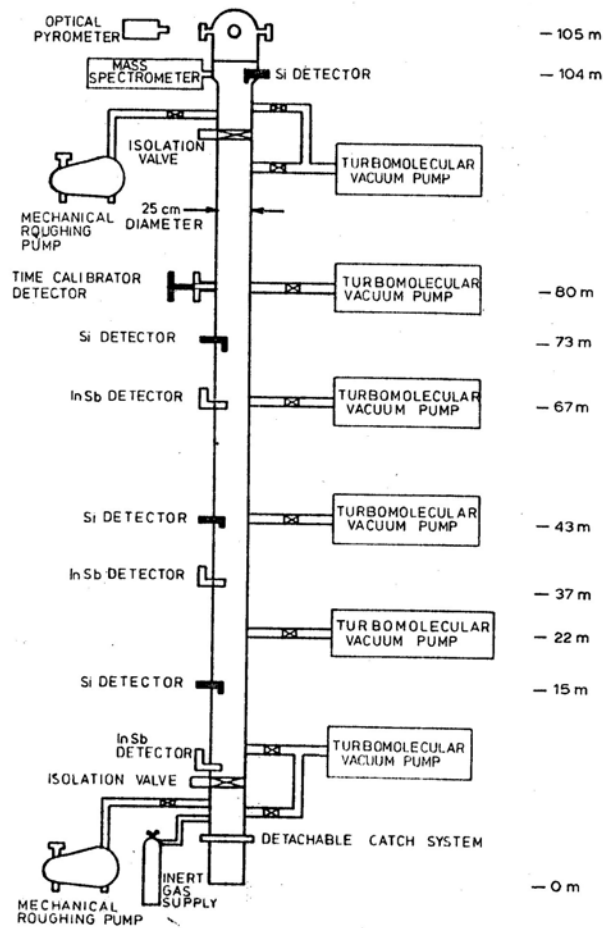


Figura 1.8 - Instalação do tubo de gotas de 105 m na *NASA Marshall Space Flight Center*

1.1.3 Levitação eletromagnética

A levitação eletromagnética de metais e outros condutores foi sugerida pela primeira vez por Muck [7] nos anos 20. Vinte anos mais tarde, Lovell [8] propôs uma experiência de levitação eletromagnética de sólidos sem derretimento que teve prosseguimento nos laboratórios *Westinghouse Electric Corporation* através de Okress *et al.* [9], no início dos

anos 50. Eles buscaram uma forma de derreter os metais mais reativos de alto ponto de fusão, tais como, Titânio, Zircônio, Vanádio, Tântalo e Molibdênio sem a contaminação por contato físico com o compartimento ou, em outros termos, evitando a nucleação heterogênea (originária de sítios catalisadores).

O aparato experimental utilizado por Okress *et al.* constitui-se de um circuito elétrico de duas bobinas coaxiais contrapostas (que permitem obter uma defasagem de 180° entre as correntes e por onde circulam correntes elétricas alternadas fornecidas por uma fonte de alta frequência) e um metal a ser levitado localizado entre estas bobinas. Desta forma, as correntes induzidas (*eddy currents*) no metal, interagem com o campo indutor, proveniente das bobinas coaxiais, fazendo surgir forças restauradoras de sustentação e estabilização lateral. Assim, o metal flutua no espaço podendo derreter.

Normalmente, nos experimentos de levitação terrestre, para se atingir os super-resfriamentos, é necessário resfriar a amostra, por convecção, através de um gás refrigerante. Isto é necessário porque ao diminuir a temperatura das amostras, a potência radiada não é suficiente para transferir toda a energia dissipada, associada com a produção da força de sustentação da amostra.

Nos dias de hoje, a levitação eletromagnética vem sendo utilizada como uma importante técnica de super-resfriamento. Uma configuração recente de um aparato de levitação eletromagnética é apresentada nas Figuras 9 (a)-(b):

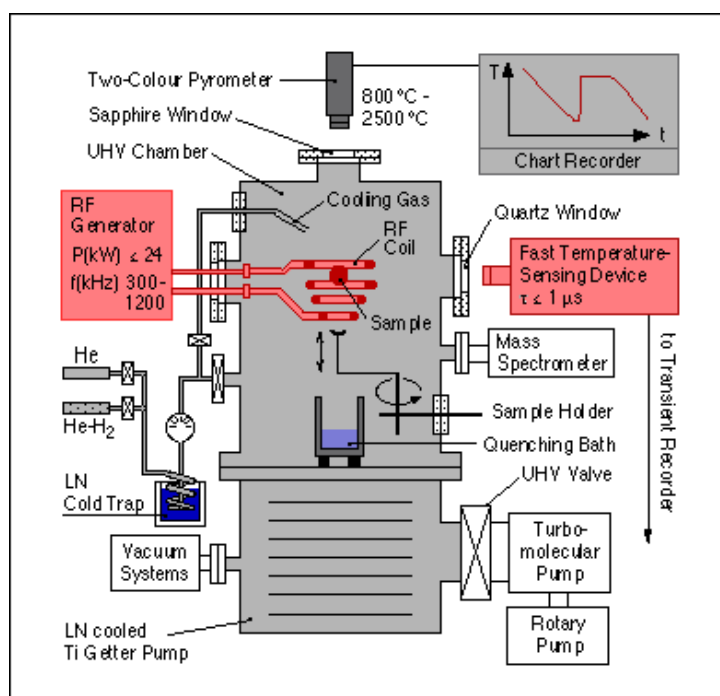


Figura 9 (a)- Aparato experimental recente de levitação eletromagnética



Figura 9 (b)- Conjunto de bobinas e a amostra levitada sendo aquecida.

É ilustrativo destacar alguns trabalhos que empregaram a técnica de levitação eletromagnética terrestre, com o aparato mostrado acima, para o estudo de materiais super-resfriados. O primeiro deles é o de Willnecker *et al.* [10], onde foram realizados experimentos com amostras super-resfriadas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) de alguns milímetros de tamanho (nos referiremos apenas ao $x = 0$). As amostras foram levitadas num ambiente de UHV (*ultrahigh vacuum*) e foi empregado uma mistura de He- H_2 com uma pureza de 99.9999% para o resfriamento. Na Figura 1.10 é mostrada a curva de temperatura *versus* tempo obtida para o Fe puro.

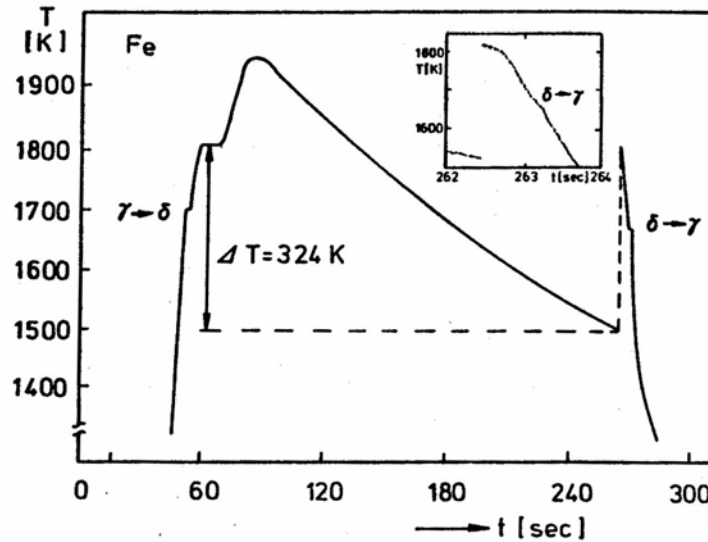


Figura 1.10 - Temperatura *versus* tempo para o Fe puro.

Por esta curva podemos observar, durante o período de aquecimento, um primeiro ponto de inflexão à temperatura de 1683 K, que ocorre devido a uma transformação de fase de γ -Fe (fcc) para δ -Fe (bcc) e, à temperatura de 1809K, ocorre a transição de sólido para líquido. Após um moderado super-aquecimento da amostra até 1950K, a amostra fundida é super-resfriada até um valor de $\Delta T = 324K$ (temperatura de super-resfriamento). Após o início da nucleação ocorre um salto na temperatura devido à liberação do calor latente de fusão (recalescência).

Outro trabalho [11] de Willnecker *et al.* estuda o comportamento de ligas binárias de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Aqui, o comportamento do super-resfriamento da amostra líquida de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ foi investigado para o intervalo $0 \leq x \leq 1$ e foi possível observar, a partir da microestrutura das amostras, que a nucleação heterogênea ainda prevalece no mecanismo de nucleação. A Figura 1.11 mostra o início da nucleação por meio de um catalisador localizado na superfície da amostra e a Figura 1.12 apresenta outra amostra após a solidificação, com uma estrutura granulada.

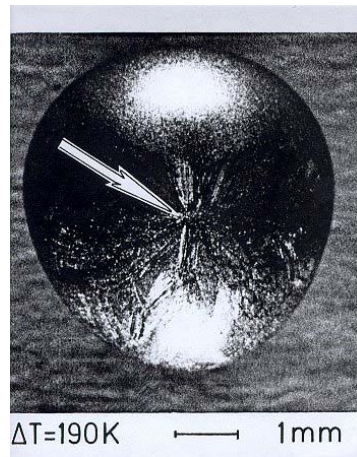


Figura 1.11 - Micrografia de amostra super-resfriada de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$

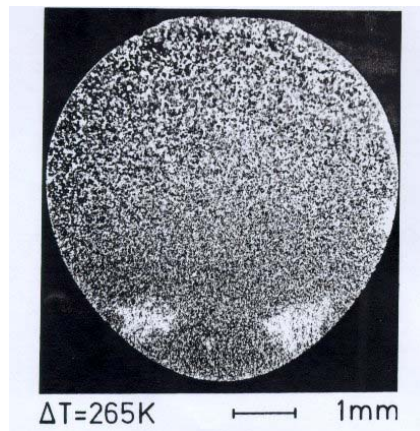


Figura 1.12 - Micrografia de amostra super-resfriada de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$

1.1.4 Levitação eletromagnética espacial

Outro experimento, que tem sido utilizado mais recentemente, é o de Levitação Eletromagnética Espacial realizada em ambiente de microgravidade, como é o caso do Laboratório Espacial. A razão do nome microgravidade vem do fato do valor da aceleração resultante da gravidade ser de no mínimo três ordens de grandeza menor, comparada com a terrestre, e a sua direção ser aleatoria. O princípio geral de funcionamento desse experimento é semelhante ao terrestre, porém, além das bobinas de posicionamento há outro conjunto de bobinas que é utilizado para o aquecimento e controle de temperatura das amostras. Em ambiente de microgravidade o campo eletromagnético, necessário para posicionar as amostras, é muito menos intenso que no caso terrestre. Isto implica numa menor potência absorvida pela amostra após o derretimento o que dispensa a utilização de um gás refrigerante (necessário em ambiente com gravidade). Em ambiente terrestre, geralmente este gás adiciona impurezas que contaminam as amostras, levando-as a uma nucleação heterogênea. No Laboratório espacial o esfriamento das amostras após o derretimento é obtido simplesmente por mecanismos radiativos em vácuo.

O desenho do aparato experimental TEMPUS (*Tiegelfreies Elektromagnetisches Prozessieren Unter Schwerelosigkeit*, que significa posicionamento e processamento eletromagnético sem contato físico com a amostra, sob o ambiente de microgravidade), que foi construída por Dornier, sob contrato com a *Deutsche Agentur für Raumfahrtangelegenheiten (DARA)* [12] é diferente do caso terrestre como podemos ver na Figura 1.13.

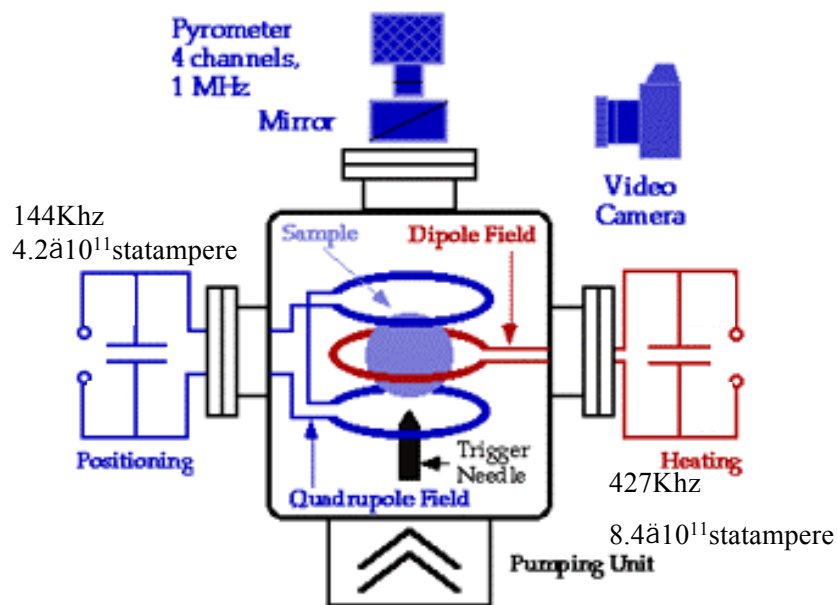


Figura 1.13 - Diagrama esquemático do aparato TEMPUS

O TEMPUS utiliza dois conjuntos de bobinas com diferentes correntes e diferentes frequências. O primeiro é constituído por duas bobinas paralelas de dimensões idênticas, com correntes de rádio frequência que fluem por elas com uma diferença de fase de $\phi = 180^\circ$. Este conjunto produz um campo de quadrupolo axialmente simétrico que fornece um ponto estável de posicionamento. Como consequência obtém-se um forte gradiente de campo e, ao mesmo tempo, uma pequena intensidade. Entretanto, apenas com esta bobina não é possível aquecer adequadamente a amostra, tornando necessária a instalação de uma bobina adicional na posição central para derreter a amostra. Os campos produzidos pelas bobinas são mostrados na Figura 1.14.

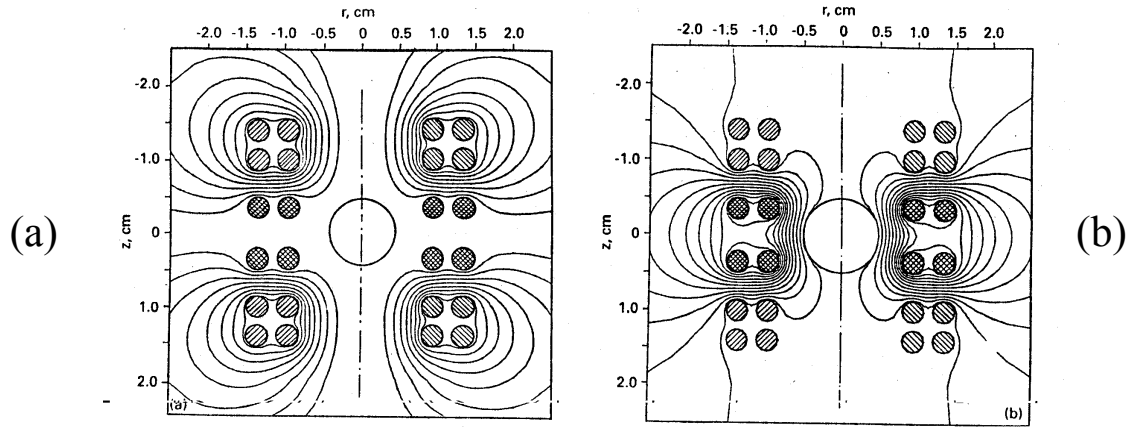


Figura 1.14 - (a) Campo de Quadrupólo (posicionamento);
(b) Dipolo (aquecimento)

Tanto na Figura 9.a (caso terrestre) como na Figura 13 (espacial) observamos a utilização de pirômetros que servem para medir a temperatura da amostra. A maior dificuldade está em medir as altas temperaturas de amostras líquidas que, devido às suas grandes razões de evaporação, podem contaminar o caminho óptico entre o pirômetro e o alvo a ser medido. Isto pode produzir uma perda de sinal detetado e uma interpretação errônea do sinal. Geralmente, no aparato TEMPUS, duas câmeras são instaladas para fornecer uma vista superior e uma lateral da amostra. O emprego destas câmeras permite filmar a variação do formato das gotas durante a levitação. Para facilitar a manipulação da amostra durante os experimentos, utiliza-se uma gaiola dentro da qual a amostra fica localizada. Esse conjunto gaiola-amostra (Figura 1.15) é posto dentro do sistema de bobinas que fornecem os campos magnéticos oscilantes (de posicionamento e aquecimento). Apesar dos cuidados no projeto e construção deste aparato, para funcionar na missão IML-2 em julho de 1994, foi constatado um mal alinhamento do sistema de posicionamento mecânico das bobinas [12]. Devido a isso, durante os experimentos, após derretimento das amostras, muitas delas foram expelidas da sua posição de equilíbrio contra a gaiola externa, acarretando um resfriamento e a interrupção do experimento. Este problema

serviu de motivação para estudarmos o problema da estabilidade de metais líquidos levitados na configuração TEMPUS. Em abril de 1997, uma versão modificada do TEMPUS realizou com êxito uma série de experimentos na missão MSL-1 (*Microgravity Science Laboratory*) [13]. Os resultados estão sendo divulgados, porém, a maioria deles ainda está sendo analisada.

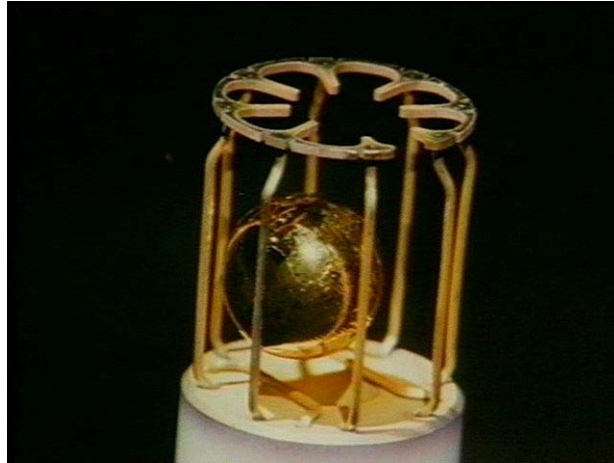


Figura 1.15 - Desenho ilustrativo do metal levitado dentro da gaiola [12].

A título de informação, podemos mencionar os experimentos possíveis de serem realizados no TEMPUS [12]:

- 1) Experimentos de Nucleação em diferentes regimes de escoamento do metal líquido;
- 2) Propriedades Termofísicas de líquidos metálicos super-resfriados;
- 3) Experimentos de super-resfriamento de ligas;
- 4) Medidas de tensão superficial e viscosidade de metais líquidos super-resfriados através de oscilações da superfície da gota;
- 5) Formação de novas microestruturas (refinamento do grão e possivelmente a transição para amorfos).

Dentre estes, destacamos a tensão superficial, viscosidade e calor específico de metais líquidos, que abordaremos a seguir.

1.1.5 Tensão superficial, viscosidade e calor específico de metais líquidos

Existe um grande interesse no estudo das propriedades da tensão superficial e viscosidade de metais líquidos, com objetivo científico e tecnológico. Todavia, devido às dificuldades de natureza teórica e experimental, este estudo para materiais de alto ponto de fusão, como os metais, torna-se extremamente complexo.

Uma técnica adequada para medir a tensão superficial de metais líquidos é a da gota oscilante através de técnicas de levitação. Neste caso a levitação em ambiente de microgravidade oferece a vantagem de que as gotas em equilíbrio são praticamente esféricas e pode-se desprezar as forças externas durante a pulsação de sua superfície, permitindo ser aplicadas diretamente as fórmulas deduzidas para esse caso. No caso em que o raio da gota possa ser aproximado por $R(\theta, t) = R_0[1 + \varepsilon \exp(-\Gamma t) \cos(\omega t)^{\frac{1}{2}}(3 \cos^2 \theta - 1)]$ [13], onde R_0 é o raio de equilíbrio da gota, θ um ângulo polar e $\varepsilon \ll 1$, as fórmulas de Lord Rayleigh e Lord Kelvin podem ser usadas para relacionar a frequência ω_R e a taxa de amortecimento Γ_K das oscilações à tensão superficial γ , à viscosidade η e à massa M da gota, que fornecem respectivamente:

$$\omega_R = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma}{M}, \quad (1.1)$$

$$\Gamma_K = \frac{20\pi}{3} \frac{R_0 \eta}{M}. \quad (1.2)$$

Estas expressões podem ser comparadas com as respectivas medições experimentais obtidas com técnicas ópticas. Para uma apresentação didática de (1.1) e (1.2), pode-se consultar o trabalho de Reid, que as apresenta no seu estudo das oscilações de uma gota líquida viscosa [14].

Sob condições terrestres as relações acima não são válidas; correções devem ser feitas para a forma não esférica da gota em equilíbrio, movimento de escoamento interno e as forças externas, a saber, gravidade e campo eletromagnético. Estas correções são da ordem de 10% e são difíceis de quantificar.

Outra relação frequentemente utilizada na análise destas propriedades em metais líquidos é a razão entre a expressão de Fowler [15] para a tensão superficial γ e a viscosidade η fornecida por Born & Green [16]:

$$\gamma/\eta = \frac{15}{16} \sqrt{kT/m} \quad , \quad (1.3)$$

onde m é a massa atômica, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura do metal líquido. A expressão acima, por exemplo, permite estimar a viscosidade uma vez que a tensão superficial é bem conhecida.

Para finalizar, vamos comentar a respeito do método de obtenção do calor específico de metais líquidos, pela técnica de levitação eletromagnética espacial. Os experimentos foram geralmente dirigidos para a obtenção de calores específicos de ligas *glass-forming* com pontos de fusão abaixo de 1000^o C. O método de medida do calor específico foi desenvolvido em 1991 por Fecht & Johnson [17]. Depositando-se uma potência modulada na amostra (por meio de uma modulação das correntes nas bobinas de aquecimento) da forma $P(t) = P_\omega \cos^2(\omega t/2)$, resultará numa resposta modulada da temperatura da amostra ΔT_ω na frequência ω em torno de uma certa temperatura média. Devido à alta condutividade térmica dos metais, os gradientes de temperatura relaxam rapidamente (tempos típicos no caso da levitação espacial da ordem de milisegundos), ao mesmo tempo, o decaimento da temperatura devido a perdas radiativas é geralmente muito mais longo (tipicamente dezenas de segundos). Se a frequência de modulação ω é escolhida de maneira que seu período seja intermediário entre as duas escalas descritas acima é possível obter a seguinte relação [18], [19]:

$$\Delta T_\omega = \frac{P_\omega}{c_p \omega} \quad , \quad (1.4)$$

que, uma vez medido ΔT_ω e estimado P_ω a partir da temperatura média da amostra e do

espectro irradiado, permite calcular o valor de calor específico c_p .

Referências Bibliográficas

- [1] M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103.
- [2] J. H. Perepezko and I. E. Anderson: in 'Synthesis and properties of metastable phases', (ed. E. S. Machlin and T. J. Rowland), 31; 1980, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME.
- [3] J. H. Perepezko: in Proc. 2nd Int. Conf. em 'Rapid Solidification Processing', (ed. R. Mehrabian et al), 56; 1980, Baton Rouge LA, Claitor's Pub. Division.
- [4] D. Turnbull, R. E. Cech: *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 804.
- [5] P. Bardenheuer, R. Bleckmann: *Mitteilg. KWI f. Eisenforschung*, 1939, **21**, 201.
- [6] T. J. Rathz, M.B. Robinson, W.H. Hofmeister and R.J. Bayuzick: *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**, 3846.
- [7] O. Muck, German Patent No. 422,004, October 30, 1923.
- [8] W. V. Lovell, U. S. Patent No. 2,400,869, May 28, 1946 e No. 2,566.221, August 28, 1951.
- [9] E.C. Okress, D. M. Wroughton, G. Comenetz, P. H. Brace, I. C. R. Kelly: *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 545.
- [10] R. Willnecker, D. M. Herlach, B. Feuerbacher: *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 1339.
- [11] R. Willnecker, D. M. Herlach, B. Feuerbacher: *Mat. Sci. Eng.*, 1988, **98**, 85.

- [12] http://www.ssl.msfc.nasa.gov/msl1/experiments/msl1_tempus.htm.
- [13] I. Egry: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, 1998, **15**, 215.
- [14] W. H. Reid: *Quarterly Journal of Appl. Math.* **18**, 1960, 86.
- [15] R. H. Fowler: *Proc. R. Soc. (London)*, 1937, **A159**, 229.
- [16] M. Born, H. S. Green: *Proc. R. Soc. (London)*, 1947, **A190**, 455.
- [17] H. Fecht, W. Johnson: *Rev. Sci. Instr.*, 1991, **62**, 1299.
- [18] I Egry, G. Lohöfer e S. Sauerland: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, **156-158** 830.
- [19] L. D. Landau e E. M. Lifshitz: 'Fluid Mechanics', 2nd; 1987, Oxford, Pergamon Press.

Capítulo 2

Equilíbrio e Estabilidade das Gotas Condutoras

Na Seção 1.1.4 foi apresentado o experimento TEMPUS para posicionar e derreter amostras metálicas em ambiente de microgravidade, mais especialmente no laboratório espacial. Sua configuração de bobinas, bem como os campos que elas produzem, foram apresentados nas Figuras 1.13 e 1.14.

Apesar dos cuidados no projeto e construção deste aparato que funcionou na missão IML-2 em julho de 1994, foi constatado um mal alinhamento do sistema de posicionamento mecânico das bobinas [1]. Devido a isso, durante os experimentos, após o derretimento das amostras, muitas delas foram expelidas da sua posição de equilíbrio contra à gaiola externa, acarretando um resfriamento e a interrupção do experimento. Este fato nos motivou a investigar teoricamente o problema da estabilidade e equilíbrio da gota metálica, submetida aos campos oscilantes produzidos pelas bobinas [2], [3].

Como a profundidade de penetração das correntes induzidas pelas bobinas externas nas amostras é bastante menor que suas dimensões (no TEMPUS as frequências angulares de oscilação das correntes são da ordem de 10^6 e 2×10^6 para os campos de posicionamento e aquecimento, respectivamente, o que daria profundidades de penetração $\lambda \sim (2\eta/\omega)^{1/2}$ da ordem de fração de mm até 1 mm, dependendo do material das amostras

esféricas, que tipicamente possuem um raio de 4 mm), adotaremos a aproximação de condutor perfeito para as gotas condutoras. Uma vez no estado líquido, as amostras tomam a forma aproximadamente esférica quando o campo de aquecimento é desligado. Isso devido ao fato delas serem suficientemente pequenas para que a tensão superficial seja bastante maior que a pressão magnética produzida pelos campos de posicionamento. Porém, quando as bobinas de aquecimento estão ligadas, a forma da gota líquida pode ser bastante alterada, se assemelhando a um elipsóide prolato (com o eixo maior alinhado ao eixo de simetria das bobinas). Uma vez que estas bobinas são desligadas, a gota passa a ter um comportamento pulsante, oscilando da forma prolata para a oblata numa frequência característica (da ordem de 100 rad/s), que depende essencialmente da tensão superficial do material e da sua densidade. Portanto, consideramos interessante estudar o comportamento de elipsóides condutores (oblatos e prolatos) nos campos produzidos pelas bobinas em ambiente de microgravidade, uma vez que são afastados da posição de equilíbrio; esta corresponde à situação na qual o centro do condutor coincide com o centro geométrico das bobinas e os respectivos eixos de simetria estão alinhados. Como afastamento da posição de equilíbrio compreendemos 3 tipos de deslocamento rígidos: deslocamento axial (ao longo do eixo de simetria do equilíbrio), deslocamento lateral (ao longo de um eixo perpendicular ao de simetria) e uma rotação rígida em torno de um eixo perpendicular ao de simetria (note-se que este último tipo de deslocamento só faz sentido se a forma da gota é diferente da esférica). Os cálculos das forças e torques resultantes serão realizados na aproximação quase estática das equações de Maxwell (isso implica desprezar as correntes de deslocamento, o que é perfeitamente apropriado uma vez que a distância percorrida por uma onda eletromagnética durante um período típico de oscilação das correntes nas bobinas é enormemente maior que as dimensões típicas do sistema em consideração) efetuando oportunas operações de média temporal.

A Figura 2.1 ilustra o modelo de bobinas e gota metálica que adotaremos, o qual é muito próximo do utilizado experimentalmente.

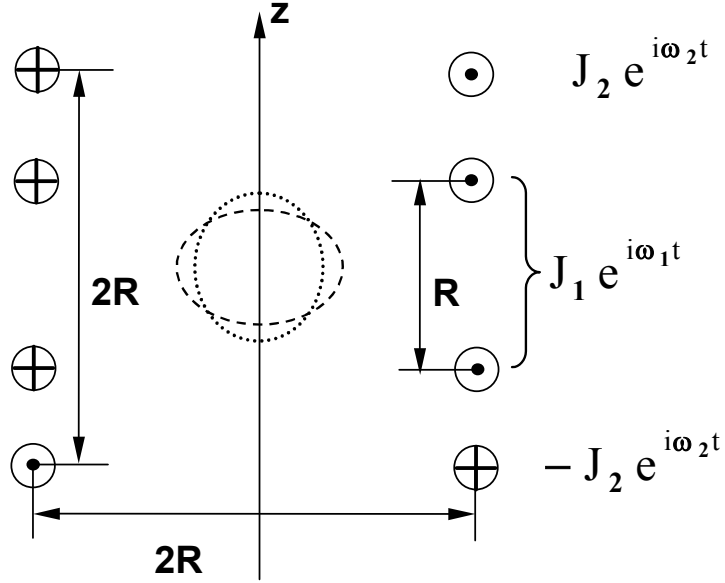


Figura 2.1 - Esquema idealizado do aparato TEMPUS: bobinas e gota metálica prolata/oblata

Para simplificar os cálculos, o sistema é considerado axisimétrico e, além disso, as duas bobinas internas (aquecimento) de raio R estão também separadas por uma distância R , nas quais circulam correntes paralelas de intensidade J_1 oscilando à frequência ω_1 ; as bobinas externas (de posicionamento), também de raio R , estão separadas por uma distância de $2R$ e transportam correntes anti-paralelas de intensidade J_2 oscilando à frequência $\omega_2 \neq \omega_1$.

A gota prolata/oblata em equilíbrio possui seu semi-eixo b orientado na direção z , e seu semi-eixo a no plano $z = 0$. Para os nossos propósitos será assumido $R^2 \gg a^2 + b^2$, onde a e b representam os semi-eixos da gota condutora elipsoidal.

No equilíbrio haverá campo eletromagnético somente na região externa à gota e às bobinas, onde não há densidade de corrente. Com isso é possível descrever o campo magnético em termos de um potencial escalar magnético ϕ , cujas soluções analíticas são obtidas a partir de $\Delta\phi = 0$, satisfazendo a condição $\hat{n} \cdot \nabla\phi = 0$ na superfície das amostras.

Utilizaremos também uma condição de casamento com o potencial escalar magnético gerado pelas bobinas na região definida como:

$$a^2 + b^2 \ll x^2 + y^2 + z^2 \ll R^2, \quad (2.1)$$

onde x, y, z são medidos a partir do centro da gota, sendo o eixo z o de simetria das amostras.

Para tanto, é conveniente introduzir as coordenadas esferoidais prolatas $[\mu, \theta, \varphi]$ com $0 \leq \mu < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ e oblatas $[\eta, \theta, \phi]$ com $0 \leq \eta < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ definidas em termos das coordenadas cartesianas como:

$$x = \sin \theta \cos \varphi \begin{Bmatrix} \alpha^p \sinh \mu \\ \alpha^o \cosh \eta \end{Bmatrix}; \quad y = \sin \theta \sin \varphi \begin{Bmatrix} \alpha^p \sinh \mu \\ \alpha^o \cosh \eta \end{Bmatrix}; \quad z = \cos \theta \begin{Bmatrix} \alpha^p \cosh \mu \\ \alpha^o \sinh \eta \end{Bmatrix}.$$

onde $2\alpha^{p,o}$ representa a distância entre os focos da elipse gerada pela seção transversal da gota. Os superescritos p e o indicarão sempre os casos prolato e oblato, respectivamente. Isso permite definir a superfície condutora das gotas no caso prolato como $\mu = \mu_0$ tal que $\coth \mu_0 = b/a$ e, no caso oblato, como $\eta = \eta_0$ com $\tanh \eta_0 = b/a$. Quando μ ou η tendem ao infinito tais coordenadas tendem às esféricas comuns. (para maiores detalhes sobre estas coordenadas e os respectivos operadores veja as referências [4],[5],[6] e o Apêndice A.

Para $x^2 + y^2 + z^2 \ll R^2$, o potencial escalar magnético ϕ^{coils} produzido pelos dois conjuntos de bobinas pode ser escrito utilizando notação complexa, em função das coordenadas cartesianas, incluindo termos até a ordem $(z^2 + x^2 + y^2)/R^2$, como [7],[8]:

$$\phi^{coils} = 2k_1 z e^{i\omega_1 t} + k_2 \left(\frac{2z^2 - (x^2 + y^2)}{2} \right) e^{i\omega_2 t}, \quad (2.2)$$

onde:

$$k_1 = \frac{16\pi J_1/c}{5\sqrt{5}R}, \quad k_2 = \frac{3\pi J_2/c}{2\sqrt{2}R^2}. \quad (2.3)$$

As correntes superficiais das gotas produzem campos magnéticos que decaem rapidamente com a distância em relação às suas superfícies (podem no máximo ser de tipo dipolar). Supondo que exista uma região entre a gota e as bobinas para a qual $a^2 + b^2 \ll x^2 + y^2 + z^2 \ll R^2$, é possível escrever o potencial que satisfaz a equação de Laplace com condição de contorno $\hat{n} \cdot \nabla \phi = 0$, na superfície das gotas, que ao mesmo tempo tende ao potencial produzido pelas bobinas longe das amostras [4]:

$$\begin{aligned} \phi^{p,o} = & A_1^{p,o} \left[P_1(u^{p,o}) - Q_1(u^{p,o}) \frac{P_{11}^{p,o}}{Q_{11}^{p,o}} \right] \cos \theta e^{i\omega_1 t} + \\ & + A_2^{p,o} \left[P_2(u^{p,o}) - Q_2(u^{p,o}) \frac{P_{21}^{p,o}}{Q_{21}^{p,o}} \right] P_2(\cos \theta) e^{i\omega_2 t}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde adotamos a notação de Smythe [7] para

$P_i \equiv i$ -ésimo polinômio de Legendre;

$Q_i \equiv i$ -ésima função associada de Legendre de segunda espécie;

$$\begin{aligned} P_{ij}^{p,o} &= \left\{ \left[(u^{p,o})^2 - 1 \right]^{1/2} \frac{d}{du^{p,o}} \right\}^j P_i(u^{p,o}) \Big|_{u^{p,o}=u_0^{p,o}}, \\ Q_{ij}^{p,o} &= \left\{ \left[(u^{p,o})^2 - 1 \right]^{1/2} \frac{d}{du^{p,o}} \right\}^j Q_i(u^{p,o}) \Big|_{u^{p,o}=u_0^{p,o}}, \end{aligned}$$

sendo

$$\begin{aligned} u^p &= \cosh \mu, \\ u^o &= i \sinh \eta, \\ u_0^{p,o} &= u^{p,o} \text{ na superfície do condutor.} \end{aligned}$$

As constantes $A_i^{p,o}$, determinadas pelo casamento do potencial solução da equação de Laplace com o potencial produzido pelas bobinas na região $a^2 + b^2 \ll x^2 + y^2 + z^2 \ll R^2$, resultam:

$$A_1^{p,o} = 2k_1 \begin{Bmatrix} \alpha^p \\ -i\alpha^o \end{Bmatrix}, \quad A_2^{p,o} = \frac{2k_2}{3} \begin{Bmatrix} (\alpha^p)^2 \\ -(\alpha^o)^2 \end{Bmatrix}.$$

Em nossa aproximação, a bobina interna (aquecimento) gera um campo magnético uniforme e, por razões de simetria, este não produzirá qualquer efeito nos deslocamentos axial e lateral. Portanto, para os deslocamentos axial e lateral será considerada apenas a reação das bobinas externas (posicionamento).

Introduzindo um sistema de coordenadas cartesianas x', y', z' solidário ao conjunto de espiras com origem no centro geométrico delas e com o eixo z' paralelo a seus eixo de simetria, o deslocamento axial pode ser modelado como:

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z + \delta,$$

sendo x, y, z o sistema solidário à gota e δ a amplitude do deslocamento. Para δ suficientemente pequeno o potencial magnético escalar das bobinas externas em termos das coordenadas solidárias à gota, pode ser obtido adicionando um termo linear em δ nas expressões anteriores:

$$\phi_{1,ax}^{coil} = 2\delta k_2 z e^{i\omega_2 t}.$$

Analogamente para o deslocamento lateral

$$x' = x, \quad y' = y + \delta, \quad z' = z,$$

o termo a ser adicionado ao potencial das bobinas externas será:

$$\phi_{1,lat}^{coil} = \delta k_2 y e^{i\omega_2 t}.$$

Para casar os novos termos devidos às bobinas, a solução da equação de Laplace para o potencial escalar magnético fora da gota, deve ser modificada acrescentando termos lineares em δ . Os termos adicionais para o deslocamento axial são:

$$\phi_{1,ax}^{p,o} = 2\delta k_2 \left\{ \begin{array}{c} \alpha^p \\ -i\alpha^o \end{array} \right\} \left[P_1(u^{p,o}) - Q_1(u^{p,o}) \frac{P_{11}^{p,o}}{Q_{11}^{p,o}} \right] \cos \theta e^{i\omega_2 t},$$

e para o deslocamento lateral:

$$\phi_{1,lat}^{p,o} = \delta k_2 \begin{Bmatrix} \alpha^p \\ -i\alpha^o \end{Bmatrix} \left[P_1^1(u^{p,o}) - Q_1^1(u^{p,o}) \frac{P_{12}^{p,o}}{Q_{12}^{p,o}} \right] \sin \theta \sin \varphi e^{i\omega_2 t},$$

onde:

$$P_i^1(u^{p,o}) = [(u^{p,o})^2 - 1]^{1/2} \frac{dP_i(u^{p,o})}{du^{p,o}} \quad ; \quad Q_i^1(u^{p,o}) = [(u^{p,o})^2 - 1]^{1/2} \frac{dQ_i(u^{p,o})}{du^{p,o}} \quad .$$

Para as funções e polinômios de Legendre utilizados veja o Apêndice B.

2.1 Cálculo das forças

As reações resultantes a partir dos deslocamentos axial e lateral podem ser computadas ao se integrar, sobre a superfície das gotas, a projeção da média das forças (devidas à pressão magnética $(\frac{\nabla\phi \cdot \nabla\phi^*}{8\pi})$) ao longo das direções correspondentes. Essa média deve ser realizada sobre tempos muito grandes, se comparados com os períodos de oscilação $\frac{2\pi}{\omega_1}, \frac{2\pi}{\omega_2}$. Lembrando que no caso de gotas condutoras, perfeitamente esféricas, a força restauradora para o deslocamento axial é dada por [8]:

$$F_{z, sph} = -k_2^2 \frac{3V_{esf}\delta}{4\pi},$$

onde V_{esf} representa o volume do condutor esférico.

É conveniente expressar as forças resultantes em termos de $F_{z, sph}$, correspondente a uma esfera com o mesmo volume da gota.

Para o deslocamento axial temos:

$$\begin{aligned} F_z^{p,o} &= - \oint dS \frac{\langle \nabla\phi^{p,o*} \cdot \nabla\phi_{1,ax}^{p,o} \rangle}{8\pi} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z \\ &= \frac{F_{z, sph}}{u_0^{p,o}} \left[P_{20}^{p,o} - Q_{20}^{p,o} \frac{P_{21}^{p,o}}{Q_{21}^{p,o}} \right] \left[P_{10}^{p,o} - Q_{10}^{p,o} \frac{P_{11}^{p,o}}{Q_{11}^{p,o}} \right] \\ &\quad \int_0^\pi d\theta \frac{\sin^3 \theta \cos^2 \theta}{|(u_0^{p,o})^2 - 1 + \sin^2 \theta|} = Z(b/a) F_{z, sph} \quad , \end{aligned}$$

e para o deslocamento lateral:

$$\begin{aligned} F_y^{p,o} &= - \oint dS \frac{\langle \nabla\phi^{p,o*} \cdot \nabla\phi_{1,lat}^{p,o} \rangle}{8\pi} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_y \\ &= \frac{F_{z, sph}}{4 |(u_0^{p,o})^2 - 1|^{1/2}} \left[P_{20}^{p,o} - Q_{20}^{p,o} \frac{P_{21}^{p,o}}{Q_{21}^{p,o}} \right] \left[P_{10}^{p,o} - Q_{10}^{p,o} \frac{P_{11}^{p,o}}{Q_{11}^{p,o}} \right] \\ &\quad \int_0^\pi d\theta \frac{\sin^3 \theta \cos^2 \theta}{|(u_0^{p,o})^2 - 1 + \sin^2 \theta|} = Y(b/a) F_{z, sph} \quad . \end{aligned}$$

As funções $Z(b/a)$ e $Y(b/a)$ são graficadas na Figura 2.2 para $0.4 \leq b/a \leq 2.5$.

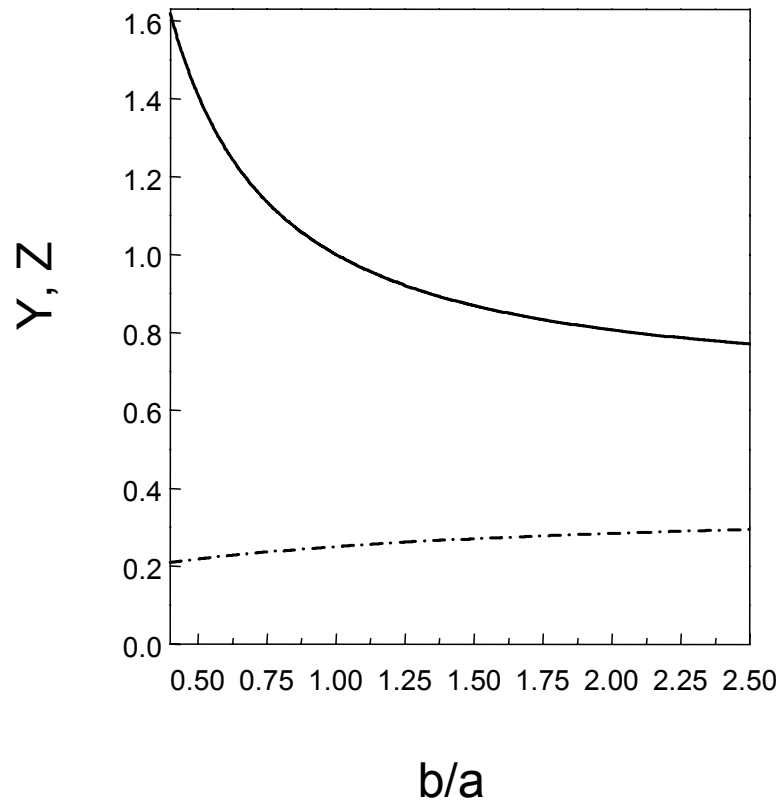


Figura 2.2 - Forças restauradoras, normalizadas pela força de uma esfera, em função da elongação do condutor. A curva cheia corresponde a deslocamentos axiais e a curva traço-ponto a deslocamentos laterais.

A Figura 2.2 mostra que, mantendo a gota rígida e submetendo-a aos deslocamentos axial e lateral, as forças são sempre restauradoras. Para $b/a = 1$ a força axial é exatamente quatro vezes superior à lateral. Para $b/a > 1$ a diferença diminui e para $b/a < 1$ a diferença aumenta. A curva que representa a força axial decresce com o aumento da elongação e, por sua vez, a que representa a força lateral, apresenta um pequeno acréscimo com o aumento da elongação. Sabendo-se que as forças são restauradoras é pos-

sível estimar as correspondentes frequências de oscilação como:

$$\omega_{z,y}^{o,p} = \sqrt{-\frac{F_{z,y}^{p,o}}{M\delta}} \quad .$$

No caso de gotas quase esféricas, como as do experimento TEMPUS, as correntes das bobinas de posicionamento são da ordem de 4×10^{11} statamperes (1.3×10^2 A) e as massas de alguns gramas, isso corresponderia a frequências angulares da ordem de dezenas de radianos/s. Cabe mencionar que tais frequências são na verdade super-estimadas, já que as gotas foram aproximadas como condutores perfeitos. É interessante comparar o fato que nossos resultados prediziriam uma frequência de oscilação axial duas vezes maior que a frequência de oscilação lateral, no caso de gotas praticamente esféricas. Experimentalmente, um fator muito próximo de 2 é observado para tais frequências, como pode ser observado pela Figura 2.3, onde é mostrado o espectro de Fourier das oscilações da luminosidade de uma amostra de ouro a 960°C em função de $\frac{\omega}{2\pi}$ [9]. Os primeiros dois picos correspondem às oscilações laterais e axiais, apresentando praticamente um fator dois de diferença em frequência. O terceiro pico corresponde às pulsações, na frequência de Rayleigh, da superfície da amostra.

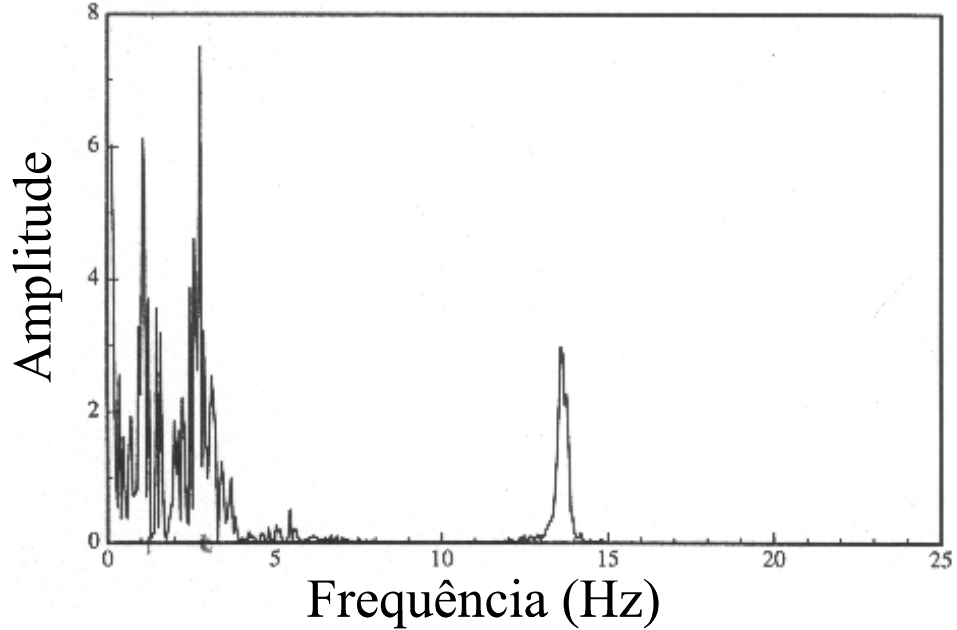


Figura 2.3 - Espectro de Fourier das oscilações da amostra de ouro a 960 °C.

2.2 Cálculo dos torques

Quando se considera uma rotação rígida da gota em torno de um eixo perpendicular ao das bobinas, mantendo fixo seu centro de simetria, como mostra a Figura 2.4, ambos os conjuntos de condutores externos produzirão alguma reação. Vamos definir x como eixo de rotação e ϵ como ângulo de rotação (suficientemente pequeno e positivo para rotação anti-horária da gota).

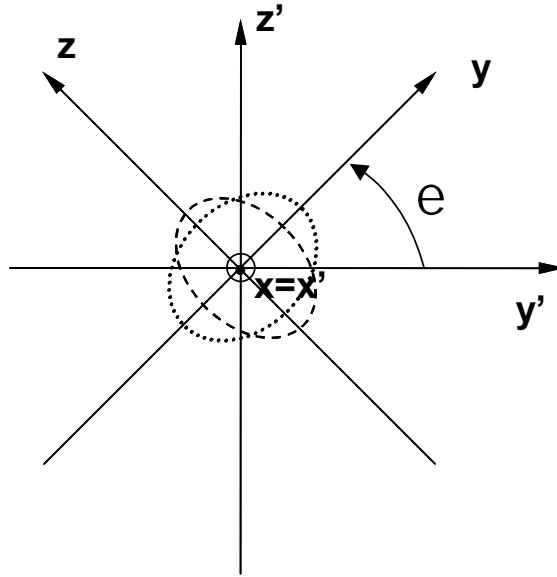


Figura 2.4 - Ilustração da rotação rígida da gota em torno de um eixo perpendicular ao de simetria

Neste caso, a relação entre os sistemas de coordenadas solidários às bobinas (x', y', z') e à gota (x, y, z) é dada na forma:

$$x' = x \quad ,$$

$$y' = y \cos \epsilon - z \sin \epsilon \simeq y - z\epsilon \quad ,$$

$$z' = z \cos \epsilon + y \sin \epsilon \simeq z + y\epsilon \quad .$$

A parte espacial do potencial escalar das bobinas com esta mudança de coordenada resulta em:

$$2k_1z + 2k_1y\epsilon + \frac{k_2}{2} [3(z + \epsilon y)^2 - (x^2 + (y - \epsilon z)^2 + (z + \epsilon y)^2)] \quad .$$

Linearizando a expressão anterior em ϵ , obtém-se:

$$2k_1z + 2k_1y\epsilon + \frac{k_2}{2} [-x^2 - y^2 + 2z^2 + 6yz\epsilon] \quad .$$

Assim, os termos a serem adicionados ao potencial escalar das bobinas são:

$$\phi_{1,rot}^{coil} = \phi_{11}^{coil} + \phi_{12}^{coil} ,$$

onde:

$$\phi_{11}^{coil} = 2k_1y\epsilon e^{i\omega_1 t} ,$$

$$\phi_{12}^{coil} = 3k_2yz\epsilon e^{i\omega_2 t} .$$

Dessa forma, a solução da equação de Laplace, relativamente à parte externa, também deverá ser alterada, adicionando-se os seguintes termos:

$$\phi_{11}^{p,o} = A_1^{p,o} \epsilon \left[P_1^1(u^{p,o}) - Q_1^1(u^{p,o}) \frac{P_{12}^{p,o}}{Q_{12}^{p,o}} \right] \sin \theta \sin \varphi e^{i\omega_1 t} \quad ,$$

$$\phi_{12}^{p,o} = \frac{3A_2^{p,o}}{2} \epsilon \left[P_2^1(u^{p,o}) - Q_2^1(u^{p,o}) \frac{P_{22}^{p,o}}{Q_{22}^{p,o}} \right] \sin \theta \cos \theta \sin \varphi e^{i\omega_2 t} \quad .$$

Para $\omega_1 \neq \omega_2$, o torque no condutor ao longo do eixo x , que surge a partir de tais termos, pode ser dividido em duas contribuições que são obtidas projetando e integrando o momento das densidades médias superficiais de força (devida à pressão magnética) em relação à origem.

O conjunto de bobinas centrais (de aquecimento) proporciona a seguinte contribuição:

$$\tau_1^{p,o} = - \int dS \frac{\langle \nabla \phi^{*p,o} \cdot \nabla \phi_{11}^{p,o} \rangle}{8\pi} (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{n}}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} = - \frac{\epsilon k_1^2 (\alpha^{p,o})^3}{2} |(u_0^{p,o})^2 - 1|^{1/2} \times$$

$$\left[P_{10}^{p,o} - Q_{10}^{p,o} \frac{P_{11}^{p,o}}{Q_{11}^{p,o}} \right] \left[P_{11}^{p,o} - Q_{11}^{p,o} \frac{P_{12}^{p,o}}{Q_{12}^{p,o}} \right] \cdot \int_0^\pi d\theta \frac{\sin^3 \theta \cos^2 \theta}{|(u_0^{p,o})^2 - 1 + \sin^2 \theta|} \quad ,$$

a outra contribuição devido ao conjunto de bobinas externas (de posicionamento) é:

$$\tau_2^{p,o} = - \int dS \frac{\langle \nabla \phi^{*p,o} \cdot \nabla \phi_{12}^{p,o} \rangle}{8\pi} (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{n}}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} = - \frac{\epsilon k_2^2 (\alpha^{p,o})^5 |(u_0^{p,o})^2 - 1|^{1/2}}{4} \times$$

$$\left[P_{20}^{p,o} - Q_{20}^{p,o} \frac{P_{21}^{p,o}}{Q_{21}^{p,o}} \right] \left[P_{21}^{p,o} - Q_{21}^{p,o} \frac{P_{22}^{p,o}}{Q_{22}^{p,o}} \right] \cdot \int_0^\pi d\theta \frac{\sin^3 \theta \cos^2 \theta \cos 2\theta}{|(u_0^{p,o})^2 - 1 + \sin^2 \theta|} \quad .$$

O momento de inércia de um elipsóide homogêneo em torno de um eixo passando pelo seu centro e perpendicular ao de simetria é dado como $I_x = \frac{M(a^2+b^2)}{5}$ [10], que podemos também escrever da forma:

$$I_x = \frac{4\pi\rho(\alpha^{p,o})^5 |u_0^{p,o}[(u_0^{p,o})^2 - 1][2(u_0^{p,o})^2 - 1]|}{15} \quad ,$$

sendo ρ a densidade de massa do condutor.

Dessa forma, é possível obter as razões $\tau_{1,2}^{p,o}/\epsilon I_x$ que definem o tipo de movimento resultante (oscilatório ou instável) da forma simplificada abaixo:

$$\frac{\tau_1^{p,o}}{\epsilon I_x} = - \frac{k_1^2}{\rho |a^2 - b^2|} \Theta_1(b/a) \quad , \quad (2.5)$$

$$\frac{\tau_2^{p,o}}{\epsilon I_x} = - \frac{k_2^2}{\rho} \Theta_2(b/a) \quad . \quad (2.6)$$

onde $\Theta_{1,2}(b/a)$ são apresentadas na Figura 2.5 como função de b/a .

Nestes gráficos, os valores positivos indicam torques restauradores (movimento resultante de tipo oscilatório) e os negativos indicam torques desestabilizantes (movimento resultante de tipo instável).

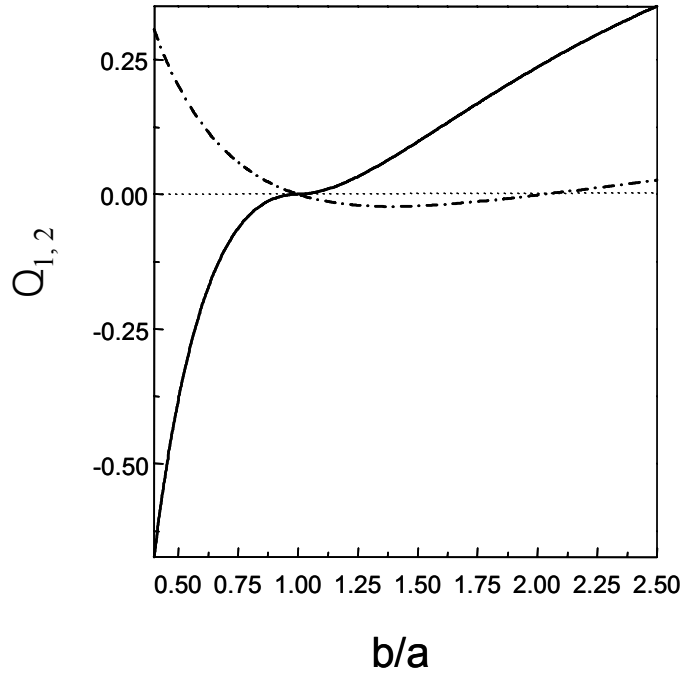


Figura 2.5 - Gráfico das quantidades Θ_1 (curva cheia) e Θ_2 (curva traço-ponto) em função da elongação do condutor, que descreve as propriedades de estabilidade da gota metálica frente a rotações.

Da Figura 2.5 podemos deduzir que as bobinas centrais (aquecimento) fornecem torques restauradores quando $b/a > 1$ e para $b/a < 1$ o torque apresenta-se como desestabilizante. Este último caso se assemelha ao comportamento instável de um anel de corrente que tenta alinhar seu momento magnético com um campo magnético externo uniforme.

As bobinas externas (posicionamento) fornecem um torque desestabilizante para $1 < b/a \lesssim 2$, sendo o torque restaurador para todas as outras elongações.

A partir das expressões (2.5),(2.6), é possível estimar as frequências angulares de oscilação (no caso de torque restaurador) ou as taxas de crescimento (no caso de torque desestabilizante) correspondentes. Para este fim utilizamos os seguintes parâmetros típicos do aparato TEMPUS, bem como, algumas propriedades das amostras:

- (a) correntes das bobinas de aquecimento e posicionamento, respectivamente,

dadas como 8.4×10^9 e 4.20×10^{11} statampere [11];

- (b) raio das espiras de 1.15 cm;
- (c) raio das amostras de 0.35 cm [12];
- (d) densidades das amostras da ordem de 6 g/cm³,
- (e) a elongação da gota entre $0.9 \leq b/a \leq 1.1$.

Com os quais é possível determinar, a partir das expressões (2.3), os valores de k_1 e k_2 . Considerando a elongação acima, obtemos da curva cheia da Figura 2.5 o intervalo $-0.0082 \leq \Theta_1(b/a) \leq 0.0063$. Assim é possível se obter a partir da equação (2.5):

$$-490 \leq -\frac{k_1^2}{\rho |a^2 - b^2|} \Theta_1(b/a) \leq 700.$$

Analogamente, para as bobinas de aquecimento (curva tracejada), encontramos $-0.0115 \leq \Theta_2(b/a) \leq 0.0175$. Assim resulta que:

$$-3.6 \leq -\frac{k_1^2}{\rho} \Theta_2(b/a) \leq 2.4.$$

Pode ser calculado que, para elongações moderadamente diferentes da unidade, no caso de movimento do tipo oscilatório (representado pelo lado esquerdo de ambas equações anteriores), as frequências angulares seriam da ordem de algumas dezenas (associadas ao campos de aquecimento) a alguns rad/seg (associadas aos campos de posicionamento) e, no caso de movimento do tipo instável (representado pelo lado direito de ambas as equações anteriores), os tempos típicos de crescimento são da ordem de frações de segundo (associadas ao campos de aquecimento) até segundos (associadas ao campos de posicionamento).

É interessante notar que nos experimentos em ambiente de microgravidade, uma vez derretida a amostra, as bobinas de aquecimento são desligadas e somente as de posicionamento continuam atuando. Quando as bobinas centrais estão ligadas, as amostras derretidas apresentam uma forma prolata e, uma vez desligadas, as gotas passam a ter um movimento pulsante, alternando sua forma de prolata para oblata. Essas pulsações correspondem essencialmente a uma deformação elipsoidal em torno da forma esférica,

oscilante na frequência de Rayleigh (1.1) (modo fundamental para uma gota líquida esférica com tensão superficial), que decai lentamente em uma escala de tempo típica dada pela expressão de Kelvin (1.2).

Se estimarmos a frequência de Rayleigh correspondente para as amostras utilizadas no TEMPUS, utilizando (1.1), com valores típicos da tensão superficial para os metais líquidos entre 1 e 1.5 N/m, obteremos valores da ordem de 50 até 150 rad/seg, dependendo da densidade das amostras. Correspondentemente, a taxa de decaimento fornecida pela fórmula de Kelvin (1.2), com valores típicos de viscosidade dos metais líquidos entre 3×10^{-3} e 6×10^{-3} Pa·s (próximo à temperatura de fusão), é da ordem 0.05 a 0.2 s^{-1} .

Experimentalmente são observados desvios da esfericidade das gotas da ordem de 5 a 10% do seu raio, que correspondem a elongações de $1.07 \leq b/a \leq 1.15$ e a um tempo típico de crescimento do movimento de virada instável, previsto pelo nosso modelo, da ordem de segundos ou fração de segundo. Portanto, a taxa de crescimento de tais movimentos de virada apresentam valores intermediários a ambas as escalas associadas ao movimento de pulsação (de oscilação e de decaimento). Mesmo que a gota gaste metade do tempo deformada no formato oblato, durante o qual as bobinas de posicionamento fornecem um torque restaurador, durante a outra metade do tempo, ela estará num regime instável e, dessa forma, poderia se obter um efeito ponderomotivo desestabilizante. Isto ofereceria uma explicação (diferente daquela dada pelo Team TEMPUS) para o movimento destrutivo verificado nos experimentos, onde a amostra era expelida de sua posição de equilíbrio e tocava a gaiola que a envolvia, quando as bobinas de aquecimento eram desligadas. Cabe mencionar que 60% dos experimentos realizados durante a missão espacial IML-2, utilizando-se diversos tipos de amostra, foram interrompidos por este problema [9]. Isto mostra o grau de prejuízo que causou à realização das experiências.

2.3 Equilíbrio de pressões na superfície das gotas

Se considerarmos que os condutores prolato/oblato, que temos estudado até aqui, representam gotas de metal líquido, é relevante examinar a possibilidade, de fato, da existência desse tipo de equilíbrio. Para isso deve-se levar em conta a continuidade dos estresses normais à superfície das amostras, incluindo a tensão superficial e as pressões magnéticas médias. Se excluirmos a possibilidade de escoamento no interior da gotas, a pressão hidrostática dentro delas deverá ser constante. Neste caso a gota oblata não poderá representar um estado de equilíbrio auto-consistente, pois a sua tensão superficial será máxima no equador e mínima nos pólos e, ao mesmo tempo, também, a pressão magnética média, devida aos dois conjuntos de bobinas, será máxima no equador e mínima nos pólos (devido à simetria do conjunto). Se as bobinas de aquecimento forem desligadas, a pressão magnética devida ao conjunto de bobinas de posicionamento será nula no equador e nos pólos. Isso faz com que seja impossível satisfazer a condição de continuidade dos estresses na superfície das amostras líquidas no caso obalato, a não ser que seja permitido um escoamento interno do líquido (por exemplo uma rotação em torno do eixo de simetria) que gere uma pressão dinâmica máxima no equador e mínima nos pólos. Portanto, a forma oblata das gotas sem escoamento podem apenas serem consideradas, aproximadamente, como equilíbrios de transição durante as pulsações das mesmas. Um escoamento interno afetaria as propriedades de estabilidade podendo aparecer movimentos de precessão, efeitos giroscópicos etc.. O estudo da estabilidade linear nesse caso se complica bastante e, em geral, resultariam valores complexos para as frequências associados aos deslocamentos (*overstability*). Estes aspectos não foram considerados nesta tese e poderão ser objeto de estudos futuros.

Devido às considerações apresentadas acima, podemos nos limitarmos a mostrar que as gotas prolatas podem representar de fato estados de equilíbrio estático, consistente com a configuração das bobinas, nos quais a pressão no interior do líquido é constante.

Neste caso a expressão de balanço de pressão na superfície da gota ($\mu = \mu_0$) é dada abaixo:

$$\left[\gamma \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \frac{1}{16\pi} < \nabla \phi \cdot \nabla \phi^* > \right]_{\mu=\mu_0} = p_0 \quad , \quad (2.7)$$

sendo γ a tensão superficial do líquido, p_0 é a pressão hidrostática no interior da gota, $\gamma \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}$ é a pressão devida à tensão superficial, $\frac{1}{16\pi} < \nabla \phi \cdot \nabla \phi^* >$ é a pressão magnética média.

Utilizando-se os operadores em coordenadas esferoidais prolata, podemos desenvolver cada termo:

$$[\gamma \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\mu=\mu_0} = \frac{\gamma}{\alpha^p (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)} \left[\frac{\sinh \mu_0 \cosh \mu_0}{(\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{1/2}} + (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{1/2} \frac{\cosh \mu_0}{\sinh \mu_0} \right] \quad ,$$

$$\frac{1}{16\pi} < \nabla \phi \cdot \nabla \phi^* >_{\mu=\mu_0} = \frac{1}{16\pi (\alpha^p)^2 (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)} \times \left\{ 4k_1^2 (\alpha^p)^2 f \sin^2 \theta + \frac{4k_2^2 (\alpha^p)^4}{9} g [P_2^1(\cos \theta)]^2 \right\} \quad ,$$

onde $f = \left[P_{10}^p - Q_{10}^p \frac{P_{11}^p}{Q_{11}^p} \right]^2$ e $g = \left[P_{20}^p - Q_{20}^p \frac{P_{21}^p}{Q_{21}^p} \right]^2$.

Se $\theta = 0$, teremos $[\gamma \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\mu=\mu_0} = \frac{2\gamma \cosh \mu_0}{\alpha \sinh^2 \mu_0} = p_0$, o que permite escrever a expressão do equilíbrio da forma:

$$\begin{aligned} & \frac{\sinh \mu_0 \cosh \mu_0}{(\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{1/2}} + (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{1/2} \frac{\cosh \mu_0}{\sinh \mu_0} + \frac{k_1^2 \alpha^p}{4\pi\gamma} f \sin^2 \theta + \frac{k_2^2 (\alpha^p)^3}{36\pi\gamma} g [P_2^1(\cos \theta)]^2 \\ & = 2 \frac{\cosh \mu_0}{\sinh^2 \mu_0} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta) \quad . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Usando as relações trigonométricas $\sin^2 \theta = \frac{1-\cos 2\theta}{2}$, $\sin^2 \theta \cos^2 \theta = \frac{1-\cos 4\theta}{8}$ e desenvolvendo $(\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{\pm 1/2}$ em série de Fourier até termos $\cos 4\theta$, é possível obter as três seguintes equações acopladas:

$$2 \cosh \mu_0 + \frac{\cosh \mu_0}{\sinh^2 \mu_0} = I_1 \sinh \mu_0 \cosh \mu_0 + I_2 \frac{\cosh \mu_0}{\sinh \mu_0} + \frac{k_1^2 \alpha^p}{8\gamma\pi} f + \frac{k_2^2 (\alpha^p)^3}{32\gamma\pi} g \quad , \quad (2.9)$$

$$-\frac{\cosh \mu_0}{\sinh^2 \mu_0} = I_3 \sinh \mu_0 \cosh \mu_0 + I_4 \frac{\cosh \mu_0}{\sinh \mu_0} - \frac{k_1^2 \alpha^p f}{8\gamma\pi} , \quad (2.10)$$

$$0 = I_5 \sinh \mu_0 \cosh \mu_0 + I_6 \frac{\cosh \mu_0}{\sinh \mu_0} - \frac{k_2^2 (\alpha^p)^3 g}{32\gamma\pi} , \quad (2.11)$$

onde I_i são integrais elípticas completas definidas como:

$$I_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{-\frac{1}{2}} d\theta,$$

$$I_2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta,$$

$$I_3 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{-\frac{1}{2}} \cos 2\theta d\theta,$$

$$I_4 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \cos 2\theta d\theta,$$

$$I_5 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{-\frac{1}{2}} \cos 4\theta d\theta,$$

$$I_6 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \cos 4\theta d\theta .$$

Com o objetivo de verificar o quão precisa é a aproximação de Fourier, pode-se manipular as equações (2.9), (2.10), (2.11) e obter:

$$2 = (I_1 + I_3 + I_5) |(u_0^p)| + \frac{I_2 + I_4 + I_6}{|(u_0^p)|} . \quad (2.12)$$

O lado direito da equação (2.12) é graficado em função de $b/a = \coth \mu_0$, a alongação do elipsóide, na Figura 2.6.

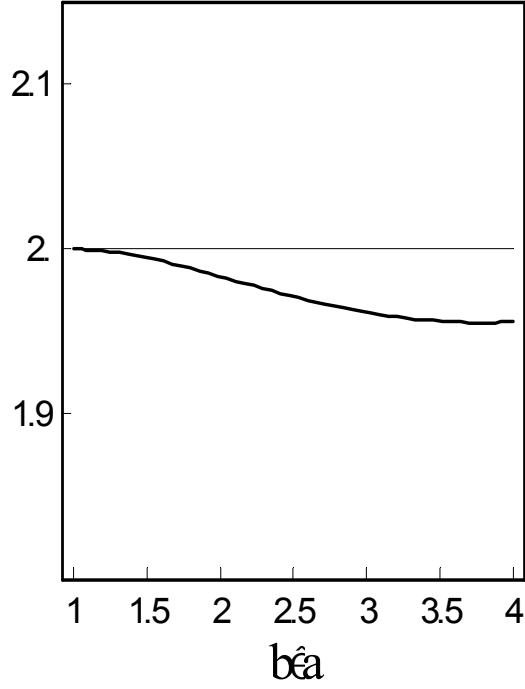


Figura 2.6 - Lado direito da equação (2.12) versus elongação do elipsoide b/a

Podemos verificar a partir da Figura 2.6, que para valores de $b/a < 2.5$, o lado direito da equação difere em menos de 3×10^{-2} do valor 2.

Assumindo um volume fixo da gota prolata como $V = \frac{4\pi(\alpha^p)^3 \cosh \mu_0 \sinh^2 \mu_0}{3} = \frac{4\pi a^2 b}{3}$ e lembrando as definições de $k_{1,2}$, as seguintes relações para as correntes das bobinas podem ser obtidas:

$$\left(\frac{a^2 b}{R^3}\right)^{1/3} \frac{R}{\gamma} \left(\frac{J_1}{cR}\right)^2 = \frac{125}{32\pi} \left(\frac{\cosh^4 \mu_0}{\sinh \mu_0}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{f} \left[\frac{1}{\sinh \mu_0} + I_3 \sinh^2 \mu_0 + I_4 \right] \quad , \quad (2.13)$$

$$\frac{a^2 b}{R^3} \frac{R}{\gamma} \left(\frac{J_2}{cR}\right)^2 = \frac{256}{9\pi} \frac{\cosh^2 \mu_0 \sinh \mu_0}{g} [I_5 \sinh^2 \mu_0 + I_6] \quad . \quad (2.14)$$

Na Figura 2.7 a expressão (2.13) é representada pela curva I, a (2.14) pela curva II e a que contém a razão entre correntes $\left(\frac{a^2 b}{R^3}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2$ pela curva III, todas em função da elongação.

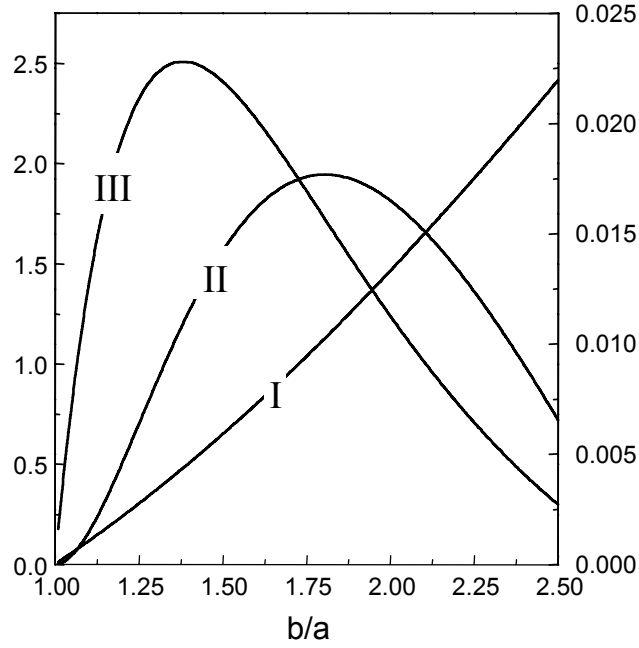


Figura 2.7 - Gráficos das seguintes quantidades em função da elongação da gota:

$$\left(\frac{a^2b}{R^3}\right)^{1/3} \frac{R}{\gamma} \left(\frac{J_1}{cR}\right)^2 \text{ (curva I, escala da esquerda);}$$

$$\frac{a^2b}{R^3} \frac{R}{\gamma} \left(\frac{J_2}{cR}\right)^2 \text{ (curva II, escala da direita)}$$

$$\left(\frac{a^2b}{R^3}\right)^{2/3} \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2 \text{ (curva III escala da direita).}$$

Como pode ser visto, dados γ , R e volume da gota, a corrente J_1 é univocamente definida como função da elongação. A corrente J_2 é sempre menor que um certo valor máximo correspondendo à elongação $b/a \simeq 1.8$. Abaixo de tal valor máximo de J_2 , duas diferentes elongações são possíveis, dependendo do valor de J_1 . Isto é mostrado pela curva *III*, onde, para uma razão de $(J_2/J_1)^2$ menor que cerca de $0.023 \left(\frac{a^2b}{R^3}\right)^{-2/3}$, duas diferentes elongações são possíveis para a gota. Para valores de J_2/J_1 maiores que tal valor crítico, o equilíbrio da gota não pode ser um elipsóide prolato, e a fim de encontrar a forma da gota nesse caso, métodos mais complexos deveriam ser usados (por exemplo iterando em forma autoconsistente o balanço de estresses a partir de uma forma elipsoidal com pequena deformação).

Como uma comparação, se $\left(\frac{a^2b}{R^3}\right)^{\frac{2}{3}} \approx 0.1$, que é um valor típico do experimento TEMPUS, temos que $J_2/J_1 < 0.48$, que está dentro dos valores permitidos para as bobinas no mesmo experimento [11].

Em suma, pode-se notar que para uma gota de metal líquido com tensão superficial em equilíbrio prolato, a coexistência dos campos de posicionamento e aquecimento é consistente [2]. Por outro lado, para a forma de equilíbrio oblata esta coexistência não é permitida, a não ser que existam campos de velocidade no interior da gota

Referências Bibliográficas

- [1] http://www.ssl.msfc.nasa.gov/msl1/experiments/msl1_tempus.htm.
- [2] A. M. Saleh e R. A. Clemente: *J. Phys. Soc. Japan*, 2001, **70**, 86.
- [3] A. M. Saleh e R. A. Clemente: *IEEE Trans. on Magn.*, 2002, **38**, 3454.
- [4] P. M. Morse e H. Feshbach: 'Methods of Theoretical Physics', 1953, New York, MacGraw-Hill, Part II, pg. 1285.
- [5] P. Moon, D. E. Spencer: 'Field Theory Handbook', 2 edn; 1988, Berlim Springer-Verlag, pg. 28.
- [6] P. Moon, D. E. Spencer: 'Field Theory Handbook', 2 edn; 1988, Berlim Springer-Verlag, pg. 31.
- [7] W. R. Smythe: 'Static and Dynamic Electricity', 2 edn; 1950, New York, McGraw-Hill, sect. 7.02.
- [8] R. A. Clemente e M. Tassarotto: *J. Appl. Phys.* 1998, **83**, 588.
- [9] Team TEMPUS: in 'Materials and Fluids Under Low Gravity', (ed. L. Ratke, H. Walter, B. Feuerbacher), 233-252; 1995, Springer, Berlim
- [10] <http://treasure-troves.wri.com/physics/MomentofInertiaEllipsoid.html>
- [11] J.H. Zong, J. Szekely e G. Lohofer: *Acta Astronautica*, 1993, **29**, 371.

- [12] D R. Lide (ed): 'CRC Handbook of Chemistry and Physics': 81 edn; 2000-200, 200-, Boca Raton, CRC, pags. 4-132.
- [13] Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc. (London)*, 1879, **29**, 71.

Capítulo 3

Solidificação em Metais Líquidos Super-Resfriados

A medida de temperatura em função do tempo, em amostras de metais líquidos super-resfriados, é uma dentre as poucas medidas experimentais possíveis de serem realizadas durante uma solidificação rápida.

Como já se definiu na introdução da tese, o super-resfriamento, $\Delta T = T_f - T$ é a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura da amostra. Em geral a solidificação acontece em situações distantes do hiper-resfriamento $\Delta T < \Delta T_{hyp}$ (onde ΔT_{hyp} representa a razão entre o calor de fusão molar e o calor específico molar). Neste caso o calor liberado na solidificação é suficiente para aquecer o metal líquido super-resfriado até a sua temperatura de fusão [1] e, de fato, observa-se um rápido crescimento da temperatura da amostra a partir da temperatura de nucleação (temperatura na qual inicia a solidificação) até alcançar a de fusão. A esse crescimento de temperatura dá-se o nome de recalescência. Após a recalescência, é observado um platô na curva de temperatura em função do tempo, durante o qual a fração solidificada da amostra aumenta e, quando esta se aproxima da saturação, a temperatura volta a decrescer. Geralmente o tempo de duração da recalescência é muito curto e, dessa forma, o processo pode ser considerado praticamente adiabático.

Como exemplo podemos considerar a Figura 3.1, onde é apresentado um gráfico de temperatura para o Zr, obtido nos experimentos de levitação eletromagnética em ambiente de microgravidade (Seção 1.1.4), realizados durante a IML-2 em 1994, no aparato TEMPUS [2]. O raio da amostra esférica utilizada foi de 0.35 cm e sua massa de 1.72g.

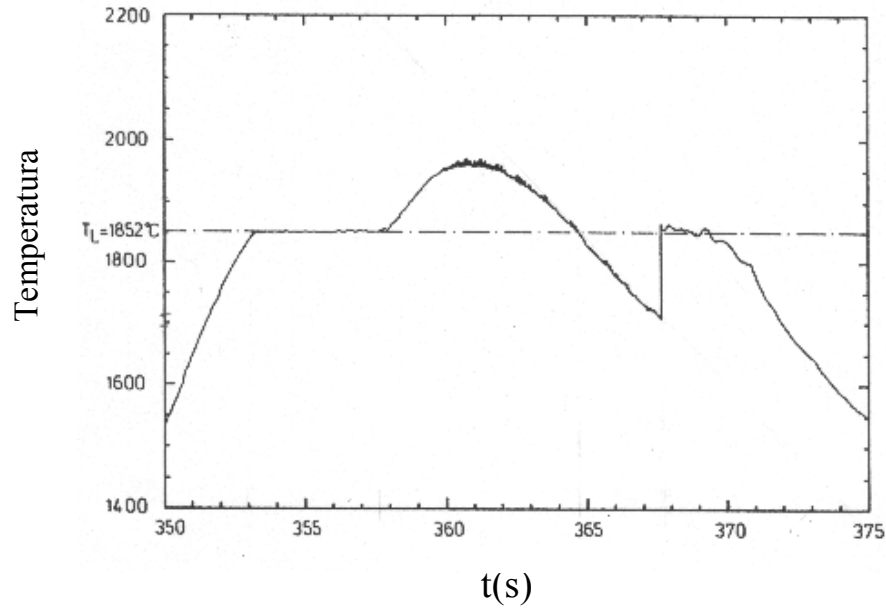


Figura 3.1 - Gráfico experimental de temperatura *versus* tempo para uma amostra de Zr.

Nesta figura podemos observar inicialmente o aquecimento da amostra, sua fusão (primeiro platô), seu ulterior aquecimento além desse ponto e, após o desligamento das bobinas de aquecimento, pode-se observar seu super-resfriamento (devido essencialmente à radiação) a uma razão de aproximadamente 53°C/s . O processo de recalescência começa na temperatura de 1692°C (160°C abaixo da temperatura de fusão de 1852°C) alcançando um segundo platô, numa temperatura ligeiramente inferior à de fusão e, a seguir, há outro esfriamento da amostra após completar o processo de solidificação. Pode-se observar

também várias oscilações do sinal de temperatura devidas aos campos de aquecimento, às oscilações da gota e de sua superfície.

Mesmo com o grande interesse tecnológico e científico na solidificação de amostras quase esféricas de metais líquidos super-resfriadas, poucos modelos teóricos foram desenvolvidos a fim de compreender melhor os processos de solidificação a partir das fases líquidas metaestáveis [3],[4],[5],[6],[7],[8],[9]. Isto ocorre devido a várias dificuldades inerentes ao fenômeno de solidificação que são basicamente: (a) modelagem dos processos de transporte de calor; (b) expressões adequadas de razão de nucleação e crescimento dos grãos.

Nossa intenção é propor um modelo que descreva a temperatura (incluindo a recalescência) e a fração solidificada, ambas em função do tempo. Esse modelo será testado na curva experimental de recalescência apresentada pela Figura 3.1. Para tornar esse tratamento viável, várias simplificações deverão ser introduzidas, como por exemplo, considerar a temperatura no interior da amostra uniforme no espaço, mas dependente do tempo. Esta é uma suposição bastante forte, mas que pode ser considerada apropriada em certas situações: amostras pequenas ou, de outra forma, se no início da recalescência houver um grande número de germes distribuídos dentro da amostra, com seus tamanhos além de seus raios críticos. Isto pode ser relacionado com o tempo típico de relaxação térmica [10]:

$$\tau = l^2/\chi \quad ,$$

onde l é uma distância típica de gradiente de temperatura e $\chi = \kappa/\rho c_p$ é a condutividade termométrica, sendo κ a condutividade térmica, ρ a densidade do material e c_p seu calor específico à pressão constante. Tomando como l uma distancia menor ou igual à metade da separação típica entre os centros dos grãos neste tipo de amostras, da ordem de 10^{-1}mm (este valor é bastante adequado se compararmos, por exemplo, com a Figura 1.12 do Cap. 1 onde é mostrada a micrografia de uma amostra super-resfriada de Cu70Ni30 que apresenta uma dimensão da ordem de alguns mm e a distância média entre grãos é muito inferior a 0.1mm), temos que para valores típicos de χ , os tempos de relaxação seriam da

ordem de 10^{-3} s ou inferiores. O tempo típico de subida da temperatura na recalescência deste tipo de amostras é da ordem de milisegundos, e a escala de tempo antes e depois dessa subida é da ordem de segundos.

Como já foi tratado no Cap.1, há uma grande vantagem em se considerar o experimento de levitação eletromagnética em ambiente de microgravidade, pois a utilização de um campo eletromagnético menos intenso (comparado com o caso terrestre) implica numa menor potência absorvida pela amostra (até 100 vezes menor que no caso de levitação em laboratório terrestre). Com isto evita-se o uso de um gás externo de resfriamento, que poderia contaminar a amostra e adiantar sua nucleação.

Em trabalhos recentes mostrou-se que, para condições experimentais típicas do aparato TEMPUS, onde a perda de calor se deve exclusivamente a processos radiativos, as temperaturas das regiões internas das amostras não deveriam apresentar mais que alguns graus se comparadas com a temperatura das suas superfícies [11],[12]. Portanto, o desvio da uniformidade de temperatura antes e depois da recalescência deve ser pequeno.

Outra vantagem resultante, da menor potência injetada, é que os campos de escoamento no interior da amostra no estado líquido deveriam ser consideravelmente menos intensos que no caso dos experimentos em laboratório terrestre.

Supondo que durante o processo de solidificação a temperatura dentro da gota metálica permaneça uniforme, que as mudanças nas densidades das fases sejam desprezíveis e que também sejam desprezíveis eventuais velocidades de escoamento, pode-se descrever a evolução temporal da temperatura para um mol de amostra, através da seguinte equação de balanço energético dada por Levi & Mehrabian [4]:

$$\frac{d}{dt} [(1 - V_1)\Delta H - C_l(1 - V_1)\Delta T - C_s V_1 \Delta T] = -MQ \quad , \quad (3.1)$$

onde Q representa a taxa de extração de calor por unidade de massa, M é a massa molar do material, V_1 é a fração solidificada da amostra, $C_{s,l}$ as capacidades caloríficas molares (supondo-as como constantes) dos estados sólido e líquido, respectivamente, ΔH é o calor de fusão molar e $\Delta T = T_f - T$. O membro esquerdo relaciona o primeiro termo,

devido ao calor latente liberado na solidificação, com as energias internas da fração não cristalizada e cristalizada, respectivamente.

Antes de entrarmos na resolução da equação acima, será necessário deduzir adequadamente a fração solidificada. Para isso, vários aspectos inerentes aos processos de nucleação e cinética de cristalização/solidificação serão abordados nas seções seguintes.

3.1 Cinética de cristalização

Existe um grande interesse na descrição da fração cristalizada em amostras que estão em processo de transformação para o estado sólido, como por exemplo nos sistemas metálicos, nos poliméricos, nos amorfos, etc.[13] Tal transformação é caracterizada pelo rearranjo da estrutura atômica no volume transformado. Na modelagem de solidificação de um metal líquido, é extremamente importante possuímos uma expressão adequada para a fração cristalizada. A expressão mais largamente utilizada é a chamada expressão KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami), desenvolvida entre os anos de 1937 a 1941 [14],[15],[16],[17],[18]. Para os processos isotérmicos, a forma da curva em função do tempo, geralmente denominada de curva S, mostra que no início a criação da nova fase ocorre a uma razão lenta, em seguida mais rápida e, finalmente, atingindo o fim da transformação, em lenta razão novamente. A equação KJMA descreve o processo cinético supondo uma distribuição randômica dos sítios de nucleação e uma razão constante de crescimento linear dos grãos, até ocorrer o contato entre suas superfícies onde o crescimento se interrompe. Este último aspecto do processo é denominado de *impingement*, termo utilizado na literatura para dar a noção de colisão entre os grãos em crescimento [19]. A seguir, vamos definir apropriadamente todos estes termos (sítios de nucleação, razão de crescimento etc.).

3.1.1 Formulação geométrica da cristalização

Seja um líquido super-resfriado onde possamos considerar, num certo tempo, a existência de um conjunto de grãos solidificados de vários formatos e tamanhos, criados a partir de centros de crescimento num tempo passado. Como hipótese, o crescimento desses grãos cessará na direção em que ocorre o *impingement* deles sobre outros.

Neste ponto é oportuno definir a chamada fração de volume estendido, V_{1ex} , que denota a fração solidificada se cada grão tivesse crescido sem impedimentos. Supondo que $v(t, \tau)$ represente o volume de um grão num tempo t , que começou a crescer num tempo τ anterior e $N(\tau)d\tau$ o número desses grãos por unidade de volume gerados no tempo τ ,

durante um intervalo $d\tau$, então podemos escrever:

$$V_{1ex}(t) = \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) d\tau \quad . \quad (3.2)$$

A introdução desta quantidade é relevante porque, em geral, é a única que pode ser estimada independentemente da distribuição espacial dos sítios de nucleação e, com isso, torna-se possível formular várias características geométricas dos aglomerados de grãos.

Podemos imaginar que a estrutura real de grãos da nova fase é dada a partir dos grãos estendidos se sobrepondo uns aos outros em vários grupos, como indicado esquematicamente na Figura 3.2. Se definirmos V'_1 como a fração de volume transformado correspondente a regiões onde não há superposição de grãos (regiões indicadas com o símbolo 1); V'_2 como a fração de volume transformado correspondente à superposição de pares de grãos exclusivamente (regiões indicadas com o símbolo 2); V'_3 como correspondente à superposição mútua de três grãos (regiões indicadas com o símbolo 3) e assim sucessivamente, V_{1ex} resultará da soma dos V'_m contados m vezes:

$$V_{1ex} = V'_1 + 2V'_2 + 3V'_3 + \dots + mV'_m \dots,$$

e a fração de volume transformado real é dada como:

$$V_1 = V'_1 + V'_2 + V'_3 + \dots + V'_m \dots$$

Na Figura 3.2 está esquematizado também a possibilidade de grãos totalmente contidos em outros. Estes tipos de grão foram chamados de fantasmas por Avrami e não contribuem para o volume transformado, mas contribuem para o V_{1ex} e os V'_m .

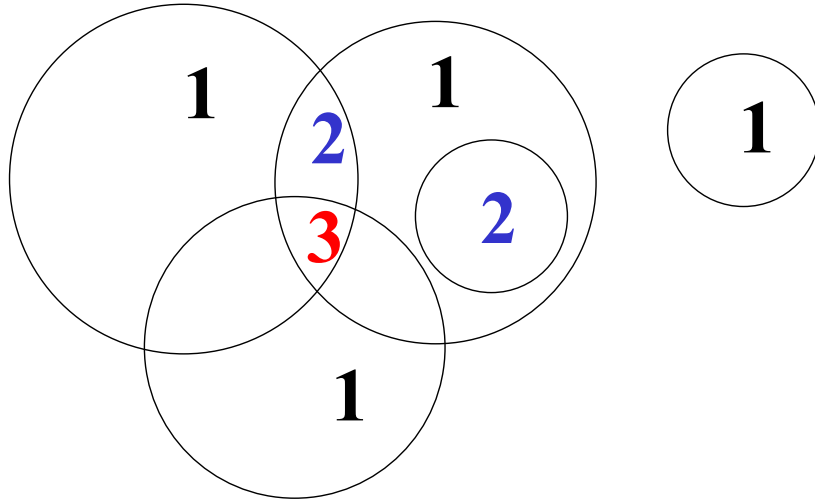


Figura 3.2 - Representação pictórica do arranjo de núcleos.

As duas expressões acima podem ser encaradas como casos especiais de um conjunto de relações mais gerais. Uma dessas relações é definida através de V_{kex} , que corresponde ao volume total das sobreposições mútuas de ordem k , contadas e adicionadas sem levar em conta as sobreposições de ordem superior:

$$V_{kex} = \sum_{m=k}^{\infty} \frac{m!}{k!(m-k)!} V'_m \quad , \quad (3.3)$$

por exemplo, $V_{2ex} = V'_2 + 3V'_3 + \dots + mV'_m \dots$. Pode-se também dizer que V_{kex} seria o volume que as regiões de ordem k teriam se pudessem crescer sem impedimentos.

Outra relação relevante é a de V_m , que representa a parcela de volume correspondendo a somas de regiões com graus de sobreposição $\geq m$ contadas apenas uma vez. Por exemplo, a partir da Figura 3.2, V_2 representa a soma dos volumes indicados com 2, 3 etc.,. A forma geral de V_m é dada como:

$$V_m = \sum_{k=m}^{\infty} V'_k \quad .$$

A partir desta expressão, pode-se obter:

$$V'_m = V_m - V_{m+1} \quad . \quad (3.4)$$

Avrami [16] mostrou que a expressão (3.3) pode ser invertida fornecendo:

$$V'_m = \sum_{k=m}^{\infty} (-1)^{k-m} \frac{k!}{(k-m)!m!} V_{kex} \quad . \quad (3.5)$$

A relação acima, uma vez introduzida na (3.3), gera uma identidade que pode ser facilmente verificada usando o software Mathematica. Consequentemente, pode-se também obter:

$$V_m = \sum_{k=m}^{\infty} V'_k = \sum_{k=m}^{\infty} (-1)^{k-m} \frac{(k-1)!}{(m-1)!(k-m)!} V_{kex} \quad . \quad (3.6)$$

As expressões (3.4), (3.6) e (3.3) junto com a hipótese $V'_m/V_{mex} = 1 - V_1$ permitiram a Avrami, num elegante trabalho de álgebra [17], demonstrar a existência de soluções autoconsistentes das quantidades introduzidas, somente em função de V_{1ex} . Tais soluções correspondem a

$$\begin{aligned} V'_m &= (V_{1ex})^m \exp(-V_{1ex})/m! \quad , \\ V_{mex} &= (V_{1ex})^m/m! \quad , \\ V_1 &= 1 - \exp[-V_{1ex}] \quad , \end{aligned}$$

e

$$V_{m+1} = V_m - V_{mex} \exp(-V_{1ex}) \quad .$$

A fórmula para V_1 é conhecida como expressão KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) amplamente utilizada na literatura. Pode se apreciar que a transformação se completa quando V_{1ex} tende ao ∞ (correspondentemente o tempo necessário para isso também seria ∞). A expressão KJMA pode também ser obtida a partir de um modelo estatístico baseado numa distribuição randômica de sítios de nucleação, como será mostrado a seguir.

Em muita aplicações, a expressão KJMA é utilizada na sua forma diferencial:

$$dV_1 = (1 - V_1)dV_{1ex} \quad , \quad (3.7)$$

que pode ser interpretada como o incremento na fração transformada sendo igual ao incremento da fração estendida vezes a probabilidade deste último acontecer na fração não transformada.

Para finalizar, é oportuno mostrar que para Avrami o volume estendido num meio homogêneo, no caso de crescimento esférico dos grãos estendidos, seria representado por funcionais do tipo:

$$V_{1ex} = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \right]^3 dt',$$

onde I corresponde a razão de nucleação por unidade de volume e u a velocidade de crescimento da interface dos grãos. No caso do crescimento dos grãos não ser esférico, é possível generalizar a expressão para o volume estendido introduzindo diferentes velocidades nas três direções e alterando o fator de forma $\frac{4\pi}{3}$, no entanto ao longo desta tese sempre será suposto um crescimento esférico por razões de simplificação.

3.1.2 Formulação estatística da cristalização

Como foi dito, a expressão clássica KJMA, para a fração transformada num processo de solidificação, pode também ser obtida a partir de um modelo estatístico supondo como hipótese uma distribuição randômica dos sítios de nucleação a partir dos quais começam a crescer os grãos. O modelo foi formulado quase simultaneamente por Kolmogorov [15] e Johnson-Mehl [14] no final da década de trinta e continua sendo objeto de estudos. Recentemente, Van Siclen [20] apresentou uma derivação estatística bastante didática da expressão KJMA, que apresentamos brevemente a seguir.

Seja $w(r)dr$ a probabilidade que o vizinho mais próximo a um eventual grão puntiforme esteja entre r e $r + dr$. Esta probabilidade deve ser igual à probabilidade que nenhum grão exista dentro da esfera de raio r , multiplicado pela probabilidade que um grão esteja dentro da casca esférica entre os raios r e $r + dr$. Então, $w(r)$ deve satisfazer

à relação [21]:

$$w(r) = \left[1 - \int_0^r w(r') dr' \right] 4\pi r^2 N \quad ,$$

onde N representa o número médio de partículas por unidade de volume. Dividindo ambos os lados por $4\pi r^2 N$ e derivando cada lado desta equação em relação a r é possível obter, utilizando o método de separação de variáveis, a seguinte função de distribuição:

$$w(r) = 4\pi r^2 N \exp(-4\pi N r^3/3) \, .$$

Ignorando-se o *impingement* e não especificando o mecanismo de crescimento, vamos considerar que os grãos acima tratados são núcleos esféricos tais que no tempo t cada um deles atinja um raio $R(t)$. Logo, a probabilidade $\chi(t)$ que a origem esteja contida numa partícula é igual à probabilidade que um grão esteja dentro de uma distância $R(t)$ da origem:

$$\chi(t) = \int_0^{R(t)} w(r) dr.$$

Devido à localização da origem ser arbitrária, $\chi(t)$ corresponde à fração transformada $V_1(t)$. Podemos então calcular a fração não transformada como:

$$1 - V_1(t) = \int_{R(t)}^{\infty} w(r) dr = \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi N [R(t)]^3 \right\} \quad .$$

Para n eventos consecutivos de nucleação instantânea, seja $1 - V_{1i}(t - t_i)$ a fração de volume não transformada no tempo t devido à nucleação de N_i partículas por unidade de volume num tempo anterior t_i . Considerando os eventos totalmente independentes podemos calcular a fração de volume não transformada como:

$$1 - V_1(t) = \prod_{i=1}^n [1 - V_{1i}(t - t_i)] = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^n N_i [R_i(t - t_i)]^3 \right\} \quad ,$$

onde $R_i(t - t_i)$ é o raio no tempo t das partículas devido ao crescimento (sem impedimentos) sobre o período de tempo $t - t_i$. Esta última equação pode ser aplicada a múltiplos

eventos de nucleação, cada um gerando uma nova coleção de partículas com diferentes números de densidade e diferentes cinéticas de crescimento.

Podemos converter esta equação numa integral, na qual a densidade de partículas geradas torna-se uma razão de nucleação I por unidade de volume integrada no tempo. Com isso teremos a fração de volume não transformada no tempo t , devido a uma nucleação contínua, dada como:

$$1 - V_1(t) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \right]^3 dt' \right\} , \quad (3.8)$$

onde $\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \equiv R(t - t')$, sendo u a velocidade de crescimento, foi introduzido convenientemente para representar o raio dos grãos gerados no instante t' .

Esta equação é exatamente a já tratada equação KJMA se identificarmos

$$V_{1ex} = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \right]^3 dt' .$$

Porém, há diferenças nas interpretações de I : alguns autores definem esta grandeza como a razão de nucleação por unidade de volume da amostra e outros a definem como a razão de nucleação por unidade de volume não transformado da amostra. A respeito desta discussão, ainda atual, relacionada com a inclusão ou não dos germes fantasmas no volume estendido, existem numerosas referências [13],[20],[22],[23],[24], [25], [26].

Em 1995 Erukhimovitch e Baram (E&B) [13],[22] levantaram dúvidas a respeito das hipóteses que dão validade à equação KJMA e propuseram uma equação integral para se determinar a fração de volume de fase transformada nos processos de cristalização. Segundo eles foi possível obter um ajuste bastante bom (melhor que o fornecido pela expressão KJMA) com os dados obtidos em várias situações experimentais, como por exemplo na cristalização dos amorfos NiZr_2 e $\text{Te}_{42}\text{Pb}_8$. Porém, em um trabalho de 1996, Michaelsen, Dahms e Pfuff [27] apontaram um erro matemático na derivação de E&B, onde a derivada da fração de volume transformado não convergia a zero ao se tomar infinito o limite de tempo. Mesmo assim, o trabalho de E&B teve como mérito chamar

atenção à super-estimativa que em alguns casos o modelo KJMA apresenta em relação aos dados experimentais de fração transformada.

Outra alternativa interessante à fórmula KJMA, na qual se propôs uma equação fenomenológica que levasse em conta o *impingement* e distribuições não randômicas dos sítios de nucleação, foi apresentado por Hillert [28]:

$$dV_1 = (1 - V_1)^i dV_{1ex} \quad ,$$

onde o expoente i pode ser ajustado para uma melhor reprodução das observações experimentais: $i > 1$ corresponderia a algum grau de aglomeração dos sítios de nucleação e $i < 1$ corresponderia a algum grau de ordenamento dos mesmos. Experimentalmente, o valor $i = 2$ tem sido bastante utilizado para explicar adequadamente, por exemplo, a evolução microestrutural durante a recristalização da liga de Fe-Si [29] e a recristalização de ligas de Ti [30].

Toda essa discussão motivou o nosso estudo sobre a existência de outras eventuais soluções auto-consistentes para o problema geométrico do *impingement* [30], diferentes da KJMA. A errônea formulação de E&B servirá como ponto de partida para as nossas soluções, uma delas equivalente à obtida empiricamente por Austin & Rickett há mais de sessenta anos [17].

As dúvidas que E&B [13],[22] levantaram, acerca das hipóteses que dão validade à equação KJMA, dizem respeito à inclusão dos núcleos fantasmas no volume estendido V_{1ex} e, dessa forma, eles propuseram a seguinte relação alternativa para os incrementos diferenciais:

$$dV_1 = (1 - V_1)dV_{1ex}^* \quad , \tag{3.9}$$

onde para o caso isotérmico (I e u constantes):

$$V_{1ex}^*(t) = -\frac{4\pi}{3} I u^3 \int_0^t d\tau [1 - V_1(\tau)] (t - \tau)^3 \quad ,$$

corresponde a ocorrência dos sítios de nucleação somente na fração não transformada. Eles apresentaram, em ambos os trabalhos publicados, a solução correspondente para V_1

como:

$$V_1(t) = \frac{4\pi}{3} Iu^3 \int_0^t d\tau [1 - V_1(\tau)]^2 (t - \tau)^3 \quad , \quad (3.10)$$

onde $\tau \leq t$.

Entretanto, Michaelson, Dahms e Pfuff [27] destruíram tal afirmação, mostrando sua inconsistência ao derivar a expressão (3.10) em relação a t :

$$\frac{dV_1(t)}{dt} = \frac{4\pi}{3} Iu^3 \int_0^t (t - \tau)^2 [1 - V_1(\tau)]^2 dz \quad ,$$

a qual deve respeitar o seguinte limite:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dV_1(t)}{dt} = 0.$$

Para isso, no integrando temos que ter as seguintes condições:

$$(t - \tau) \geq 0 \quad \text{e/ou} \quad [1 - V_1(\tau)] \geq 0.$$

Para o limite ser válido, devemos ter uma dessas condições igual a zero. Por exemplo, no intervalo de $\tau < t$ temos que $(t - \tau)^2 > 0$ e, dessa forma, necessariamente $[1 - V_1(\tau)] = 0$. Isto, entretanto, é impossível já que $V_1(\tau) < 1$ no dado intervalo (a amostra ainda não estaria totalmente cristalizada). Portanto, dessa forma, é mostrada a inconsistência da expressão do volume $V_1(t)$ proposta por E&B.

Outra forma de verificarmos a incorreção da expressão de E&B foi apresentada em nosso trabalho [24], ao utilizarmos repetidas vezes o teorema de Leibniz na expressão do volume (3.10) é possível obter a seguinte equação:

$$\frac{d^4 V_1}{dt^4} = 8\pi Iu^3 (1 - V_1)^2 \quad ,$$

que, ao empregar as condições iniciais $V_1 = \frac{dV_1}{dt} = \frac{d^2 V_1}{dt^2} = \frac{d^3 V_1}{dt^3} = 0$, fornece uma solução $V_1(t)$ que cresce sem limite no tempo. Novamente há a incompatibilidade com a fração de volume real da amostra, que deveria tender ao valor 1 no decorrer do tempo.

Por outro lado, a seguinte equação diferencial é obtida a partir da equação (3.9), considerando-se Iu^3 como constante:

$$\frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{dV_1/dt}{1 - V_1} \right) = 8\pi Iu^3(1 - V_1) \quad .$$

A solução desta última equação difere em menos de 1% da solução KJMA, mesmo na situação de alto grau de fração transformada. Portanto, parece ser irrelevante utilizar a definição modificada do volume estendido!

É pertinente, então, questionar o que realmente E&B mostraram em seus gráficos. Nós encontramos a resposta implícita no segundo trabalho deles [13], onde, na Eq. (19), mostraram a equação diferencial que de fato resolveram. Adaptando a notação para o nosso caso tal equação reduz-se a:

$$\frac{dV_1}{dt} = (1 - V_1)^2 \frac{dV_{1ex}}{dt} \quad , \quad (3.11)$$

com V_{1ex} e não V_{1ex}^* . A solução de tal equação é imediata e fornece $V_{1ex} = V_1/(1 - V_1)$. Ou escrita de outra forma:

$$V_1 = V_{1ex}/(1 + V_{1ex}) \quad , \quad (3.12)$$

sendo no caso isotérmico $V_{1ex} = \frac{\pi}{3} Iu^3 t^4$. A expressão (3.12) representa todas as curvas que E&B mostraram em ambos os trabalhos, as quais se ajustam melhor a alguns resultados experimentais. O aspecto notável, entretanto, é que esse resultado já era conhecido a mais de sessenta anos, como expressão empírica de Austin-Rickett [31]. Tal expressão foi empregada, na ocasião, na transformação isotérmica do super-resfriado austenite no bainite. No segundo trabalho de Avrami [17], tal fórmula foi deduzida de uma forma aproximada.

Como ilustração, mostramos na Figura 3.3 as soluções KJMA (linha cheia) e A&R (linha tracejada) em função do tempo no caso especial $\frac{4\pi}{3} Iu^3 = 1$. Pode se apreciar a maior lentidão do processo de cristalização no caso A&R, quando a fração transformada se aproxima da unidade.

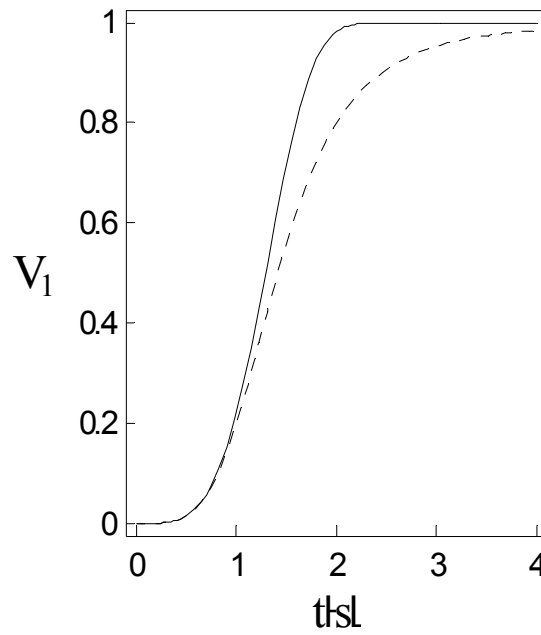


Figura 3.3 - Soluções da fração cristalizada KJMA (linha cheia) e AR (linha tracejada) em função do tempo no caso especial $\frac{4\pi}{3}Iu^3 = 1$.

3.2 Outras soluções para o impingement geométrico

A relação entre incrementos diferenciais fornecida pela expressão de Avrami é um caso especial da já tratada expressão empírica $dV_1 = (1 - V_1)^i dV_{1ex}$, formulada com o objetivo de melhorar o ajuste entre a teoria e experimentos, em alguns casos [28],[32]. Para $i > 1$, a aglomeração dos sítios de nucleação seria responsável pela lentidão do processo [29]. O caso $i < 1$ corresponde à situação em que existe algum grau de ordenamento dos grãos e a transformação termina num tempo finito. Portanto, além dos desvios da razão linear de crescimento dos grãos, no fim da transformação e/ou desvios das condições isotérmicas, existe também a possibilidade de desvios da distribuição randômica dos sítios de nucleação, que poderia ser levado em conta na falta de concordância entre o que prevê a KJMA e os resultados experimentais.

A solução KJMA surge a partir de suposições auto-consistentes que satisfazem a formulação geométrica do problema e a randomicidade na distribuição dos sítios de nucleação. Satisfazer a formulação geométrica do problema implica mostrar que as quantidades definidas pelas equações (3.4), (3.6) e (3.3) podem ser expressas somente em termos de V_{1ex} , o qual pode ser facilmente computado. A seguir serão apresentados dois exemplos alternativos de soluções autoconsistentes para o *impingement*, correspondentes aos casos $i = 2$ e $i < 1$.

3.2.1 Caso $i = 2$

Supondo [24]:

$$\frac{V'_m}{V_{mex}} = (1 - V_1)^{m+1} \quad ,$$

pode se satisfazer consistentemente as relações (3.4), (3.6) e (3.3), com:

$$V_{mex} = (V_{1ex})^m \quad ,$$

$$V_m = (1 - V_1)^m V_{mex} \quad .$$

A demonstração da validade de tais relações é apresentada a seguir.

Se

$$\frac{V_m}{V_{mex}} = (1 - V_1)^m \Rightarrow V_1(1 + V_{1ex}) = V_{1ex} \Rightarrow V_1 = \frac{V_{1ex}}{(1 + V_{1ex})} \quad ,$$

vemos que a fração trasformada corresponde exatamente ao modelo de A&R. Ao expandirmos a última expressão em série de Taylor teremos:

$$V_1 = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k V_{1ex}^{k+1} = V_{1ex} - V_{1ex}^2 + V_{1ex}^3 - V_{1ex}^4 + V_{1ex}^5 - V_{1ex}^6 \dots \quad ,$$

que pode ser comparada com:

$$V_1 = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} V_{kex} = V_{1ex} - V_{2ex} + V_{3ex} - V_{4ex} + V_{5ex} \dots \quad .$$

Se identificarmos $V_{kex} = V_{1ex}^k$ e utilizarmos isso na expressão para V_m :

$$V_m = \sum_{k=m}^{\infty} (-1)^{k-m} \frac{(k-1)!}{(m-1)!(k-m)!} V_{kex} =$$

$$\sum_{k=m}^{\infty} (-1)^{k-m} \frac{(k-1)!}{(m-1)!(k-m)!} V_{1ex}^k = V_{1ex}^m (1 + V_{1ex})^{-m} \quad ,$$

que permite obter $V'_m = V_m - V_{m+1} = V_{1ex}^m (1 + V_{1ex})^{-m} [1 - \frac{V_{1ex}}{1+V_{1ex}}]$. Lembrando a relação $1 - V_1 = \frac{1}{(1+V_{1ex})}$ é possível reobter finalmente:

$$\frac{V'_m}{V_{mex}} = \frac{V'_m}{V_{1ex}^m} = (1 - V_1)^{m+1} \quad ,$$

que verifica a hipótese inicial.

Diferenciando a relação para V_1 , obtida de $V_m = (1 - V_1)^m V_{mex}$, podemos obter a seguinte relação entre os incrementos diferenciais

$$dV_1 = (1 - V_1) \frac{V_1}{V_{1ex}} dV_{1ex}.$$

Isto pode ser interpretado como se o incremento da fração transformada fosse proporcional ao incremento da fração estendida, correspondente à fração transformada nela embebida, multiplicada pela probabilidade de ocorrência na fração não transformada. Tais argumentos parecem ser bastante plausíveis e talvez possam ser interpretados em termos de considerações estatísticas como no caso da solução KJMA. De qualquer maneira a dedução acima fornece uma justificativa geométrica ao modelo fenomenológico de A&R.

Novamente surge a dúvida no que diz respeito à validade de se considerar V_{1ex} ou V_{1ex}^* na equação (3.11). Pode ser mostrado que, se V_{1ex}^* for considerado, a seguinte equação diferencial surge para V_1 quando Iu^3 é constante:

$$\frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{dV_1/dt}{(1 - V_1)^2} \right) = 8\pi Iu^3(1 - V_1) \quad ,$$

cujas solução numérica difere em menos de um por cento da solução da $V_1 = V_{1ex}/(1 + V_{1ex})$. Isto mostra novamente a irrelevância de se fazer distinção entre V_{1ex} e V_{1ex}^* .

3.2.2 Caso $i < 1$

Neste caso será fornecida uma justificativa geométrica autoconsistente, através das expressões fundamentais de Avrami para a expressão empírica de Hillert. A solução de Avrami corresponde a um número infinito de sobreposições dos grãos, entretanto, isto é impossível de ocorrer numa situação real devido a várias razões: desvio da randomicidade, tamanho finito dos grãos, etc. Dessa forma, é natural tratarmos do caso em que exista um número finito de sobreposições dos grãos. Como ponto de partida, podemos tomar a relação empírica de Hillert [28]:

$$dV_1 = (1 - V_1)^i dV_{1ex} \quad .$$

Quando $i < 1$ é possível obter:

$$V_1 = 1 - \left[1 - \frac{V_{1ex}}{n} \right]^n \quad ,$$

onde $n = \frac{1}{1-i}$. Se n for inteiro resulta que:

$$V_1 = \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \frac{n!}{(n-k)!k!} \left(\frac{V_{1ex}}{n} \right)^k . \quad (3.13)$$

Por outro lado, podemos retomar a expressão (3.4)

$$V'_m = V_m - V_{m+1} ,$$

sendo que para o caso de existir sobreposições mútuas de no máximo n grãos, a partir da (3.6), pode-se escrever:

$$V_m = \sum_{k=m}^n (-1)^{k-m} \frac{(k-1)!}{(m-1)!(k-m)!} V_{kex} . \quad (3.14)$$

Se compararmos esta última expressão para $m = 1$ com (3.13), vemos que identificando os termos da soma, uma possível expressão para os volumes estendidos é:

$$V_{kex} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{V_{1ex}}{n} \right)^k , \quad (3.15)$$

o que nos permite calcular V'_m através da (3.14):

$$V'_m = V_{mex} \sum_{k=m}^n (-1)^{k-m} \frac{(n-m)!}{(k-m)!(n-k)!} \left(\frac{V_{1ex}}{n} \right)^{k-m} .$$

O somatório pode ser simplificado e a expressão anterior ser escrita na forma:

$$\frac{V'_m}{V_{mex}} = (1 - V_1)^{1-\frac{m}{n}} ,$$

que representaria a hipótese equivalente à de Avrami para o caso de um número finito de superposições mútuas entre os grãos. Pode ser verificado que a expressão acima recai na de Avrami para o caso de $n = \frac{1}{1-i} \rightarrow \infty$. Como ilustração, a Figura 3.4 apresenta quatro curvas de fração cristalizada em função do tempo e utilizando novamente $\frac{4\pi}{3} Iu^3 = 1$. O caso $i = 1/2$ é representado pela letra a , o caso $i = 3/4$ pela letra b , o caso KJMA, $i = 1$, pela letra c e o caso de Austin-Rickett é identificado pela letra d , $i = 2$.

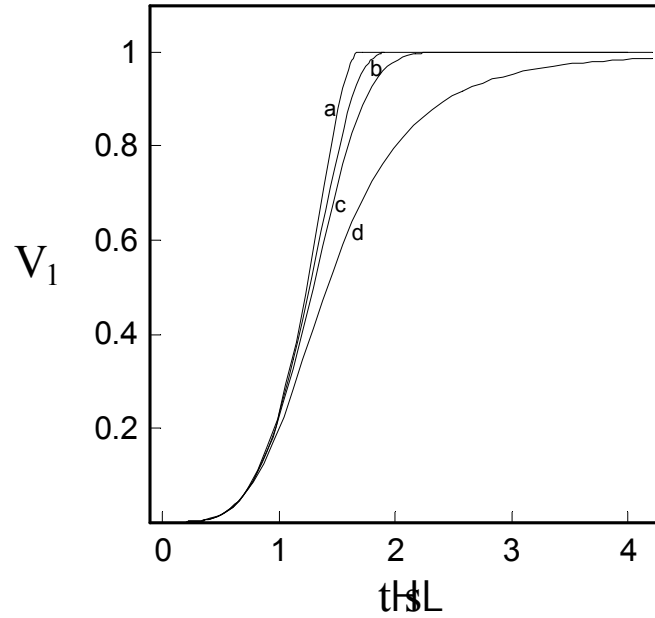


Figura 3.4 - Soluções das frações cristalizadas em função do tempo no caso

$$e^{\frac{4\pi}{3}} I u^3 = 1 :$$

a - caso do índice de impingement $i = 1/2$

b - caso do índice de impingement $i = 3/4$

c - caso do índice de impingement $i = 1$

d - caso do índice de impingement $i = 2$

Como se pode ver, os casos com $i < 1$, correspondentes a algum tipo de ordenamento na distribuição dos grãos, implicam sempre na finalização do processo num tempo finito com $V_{1ex} = n$. Foi também comprovado nos casos a, b que, utilizando V_{1ex}^* em lugar de V_{1ex} na expressão de Hillert (resolvendo-se assim uma equação de quarta ordem) não introduz diferenças relevantes.

3.3 Razão de nucleação e velocidade de crescimento

Durante o processo de super-resfriamento e desenvolvimento de regiões ordenadas dentro das amostras, existem embriões que podem ser destruídos ou criados em função das flutuações térmicas. A destruição dos embriões que ultrapassam um certo tamanho mínimo (crítico) é energeticamente desfavorável, de maneira que os mesmos passam a crescer desenvolvendo a fase sólida. Este processo denomina-se de *nucleação*.

Para solidificação, a razão de nucleação homogênea por unidade de volume e por unidade de tempo é definida como a frequência de colisão de átomos individuais contra aglomerados sólidos de tamanho crítico presentes na fase líquida, isso faz com que o aglomerado ultrapasse o tamanho crítico e comece a crescer, transformando-se num núcleo ou grão. Becker e Döring nos anos 30 [33] propuseram a seguinte expressão para a razão de nucleação homogênea correspondente a transformações de fase em sistemas condensados:

$$I = K \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_A)/kT] \quad , \quad (3.16)$$

onde ΔG^* significa o trabalho de nucleação (energia livre máxima necessária para formação de um aglomerado, que também corresponde à energia associada ao seu tamanho crítico), ΔG_A é a energia de ativação para adição atômica a um aglomerado e K é uma constante indeterminada. A derivação da constante K foi obtida por Turnbull & Fisher usando a teoria das razões absolutas de reação [34], que obtiveram:

$$I = \left(\frac{NkT}{h} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_A + \Delta G^*}{kT} \right) \quad . \quad (3.17)$$

Esta expressão pode ser convenientemente aproximada da seguinte forma

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad , \quad (3.18)$$

sendo I_0 uma constante que para o caso dos metais geralmente se estima da ordem de $10^{42} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ [35].

Para que tenhamos uma expressão de razão de nucleação adequada, é necessário descrever corretamente o trabalho crítico ΔG^* .

Ao se formar um embrião esférico sólido dentro de um líquido uniforme, as variações de energia livre ali produzidas devem ser consideradas. A primeira variação é a de energia livre volumar, associada à diferença de energia interna. A segunda variação é devida à existência de átomos na interface sólido-líquido, que estão num alto estado energético e que procuram barrar o processo de cristalização. Esta última, que é positiva, denomina-se energia livre superficial do embrião. Matematicamente, a variação total de energia livre de Gibbs, ΔG , devido a um embrião de raio r é dada por:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{LC} + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_V \quad ,$$

onde γ_{LC} é a tensão interfacial por unidade de área e ΔG_V ($\Delta G_V < 0$) é a variação de energia livre por unidade de volume. A partir da derivada em relação a r igualada a zero, desta última expressão, pode-se obter a seguinte variação de energia crítica ΔG^* necessária (mínima) para que o núcleo possa crescer:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{LC}^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad .$$

O raio crítico do núcleo neste caso é dado como:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LC}}{\Delta G_V} \quad .$$

Um aglomerado menor que o núcleo crítico será, em média, completamente dissolvido, ao passo que um aglomerado maior que r^* crescerá, em média, e tenderá a aumentar a nova fase. Segundo estimativas apresentadas na referência [36], com valores de super-resfriamento próximos a $0.2T_{fusão}$, o raio crítico de um aglomerado é de aproximadamente $10^{-7}cm$, contendo aproximadamente 200 átomos.

Consequentemente, a expressão de ΔG^* depende da variação de energia livre de Gibbs associada a cristalização da unidade de volume do material no estado líquido super-resfriado.

Por uma questão de generalidade, escolheremos uma equação para variação de energia livre que leve em consideração a possibilidade de variações nos calores específicos das fases líquida e sólida[37]:

$$\Delta G_V = \frac{1}{V_{mol}} \left[\Delta H - \int_T^{T_f} \Delta C_{s,l} dT - T \left(\frac{\Delta H}{T_f} + \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{s,l}}{T} dT \right) \right] ,$$

onde ΔG_V é a variação de energia livre por unidade de volume; ΔH é o calor de fusão molar; $\Delta C_{s,l} = C_l - C_s$ é a diferença entre a capacidade calorífica molar do líquido e do sólido, respectivamente; V_{mol} é o volume molar do material.

A expressão acima pode ser integrada:

$$\Delta G_V = \frac{1}{V_{molar}} \left[\Delta H \left(\frac{\Delta T}{T_f} \right) - \Delta C_{s,l} (T_f - T) - T \Delta C_{s,l} \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right] ,$$

para $\frac{T}{T_f}$ próximo da unidade $\ln(T/T_f)$ pode ser aproximado como $2\Delta T/(T_f + T)$ e podemos aproximar ΔG_V como:

$$\Delta G_V = \frac{1}{V_{molar}} \left[\Delta H \left(\frac{\Delta T}{T_f} \right) - \left(\frac{\Delta C_{s,l} (\Delta T)^2}{(T_f + T)} \right) \right] . \quad (3.19)$$

Esta expressão foi obtida por Jones & Chadwick e foi utilizada para calcular correções dos valores de tensão interfacial deduzidos a partir das fórmulas que não consideram as diferenças nos calores específicos [38].

Na prática, a maioria dos fenômenos de nucleação em líquidos super-resfriados ocorre a temperaturas maiores que as indicadas pela teoria da nucleação homogênea. O valor de super-resfriamento $\Delta T \simeq 0.2T_f$ é válido geralmente para os metais puros, mas experimentalmente podem ser encontrados valores da ordem de $\Delta T \simeq 0.02T_f$. Esta diferença é atribuída à presença de superfícies, denominadas de heterogêneas, em contato com o líquido que antecipam a nucleação, isso pode ocorrer na superfície do compartimento utilizado no experimento ou nas impurezas presentes no sistema [36]. O modelo geométrico desta nucleação é mostrado pela Figura 3.5:

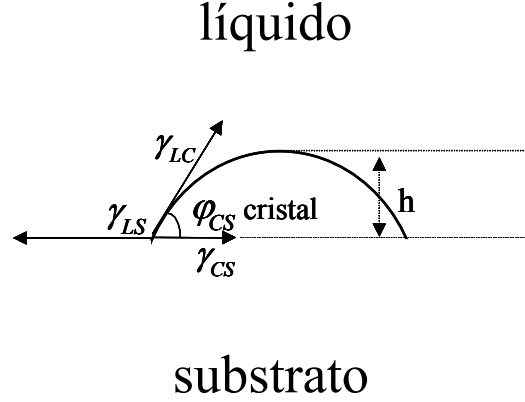


Figura 3.5: Calota esférica de sólido formada num substrato planar.

A Figura 3.5 é útil pois nos auxilia a obter a relação entre $\cos \varphi_{cs}$ (ângulo de contato entre o cristal e o substrato) e os $\gamma's$ (diferentes tensões superficiais). Como condição de estabilidade assume-se que a energia total de superfície se mantém constante mediante um deslocamento virtual a volume constante. Assim, resulta a seguinte expressão [36]:

$$\frac{\gamma_{CS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LC}} = \cos \varphi_{cs} \quad . \quad (3.20)$$

Esta fórmula deve ser incluída na expressão do trabalho de nucleação da seguinte forma [36]:

$$\Delta G_{het.}^* = \frac{4\pi\gamma_{LC}^3(2 - 3\cos \varphi_{cs} + \cos^3 \varphi_{cs})}{3\Delta G_V^2} = \Delta G^* \times f(\varphi_{cs}) \quad .$$

Esta última expressão difere do ΔG^* homogêneo por um fator, chamado catalítico, $f(\varphi_{cs}) = \frac{(2-3\cos \varphi_{cs}+\cos^3 \varphi_{cs})}{4}$. Se $\varphi_{cs} = 180^\circ$, a energia de ativação é a mesma para a nucleação homogênea e heterogênea (sem molhamento). No intervalo $0 \leq \varphi_{cs} \leq 180^\circ$, a nucleação heterogênea é um processo energeticamente mais favorável. Caso φ_{cs} seja um valor pequeno (próximo ao completo molhamento), a barreira de nucleação será também

pequena e representará as situações de baixos super-resfriamentos. Consequentemente, a expressão da razão de nucleação heterogênea (3.18) deve ser corrigida por um fator $f(\varphi_{cs})$ conforme:

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{\Delta G^* f(\varphi_{cs})}{kT} \right) .$$

Finalmente, utilizando-se a expressão anterior e a (3.19), pode-se escrever a expressão da razão de nucleação heterogênea por unidade de volume e por unidade de tempo como:

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{16\pi\gamma_{LC}^3 f(\varphi_{cs})}{3kT \left\{ \frac{\Delta H}{V_{molar}} \left(\frac{\Delta T}{T_f} \right) - \left[\frac{\Delta C_{s,l}(\Delta T)^2}{V_{molar}(T_f+T)} \right] \right\}^2} \right) . \quad (3.21)$$

Como ilustração, mostramos dois gráficos qualitativos (Figura 3.6) de razões de nucleação heterogênea e homogênea em função do super-resfriamento ΔT . No primeiro caso a razão de nucleação apresenta um valor menor de trabalho de nucleação e existe a ocorrência de grandes razões de nucleação a menores valores de ΔT (comparado com o caso homogêneo).

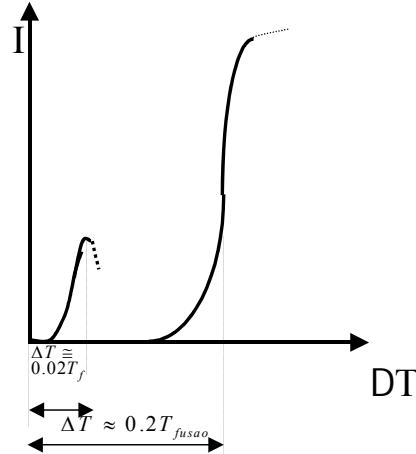


Figura 3.6 - Razões relativas de nucleação para os processos de nucleação heterogênea e homogênea (qualitativamente).

Para completar a caracterização da cinética de cristalização é necessário conhecer a razão de crescimento interfacial como função do super-resfriamento. Em linhas gerais, os fatores que podem modificar as expressões de velocidade de crescimento são a diferença entre a energia livre de Gibbs do líquido e sólido, a rugosidade ou perfeição da interface, a mobilidade dos grãos na interface em função de suas dimensões e alterações devido a moléculas de impureza acumuladas na interface. Existem vários mecanismos propostos para a velocidade de avanço da interface sólido/líquido que levam em conta uns ou outros fatores. Em nossa aplicação consideraremos somente o modelo de crescimento contínuo, em que todos os sítios de adsorção são equivalentes, isto é, tem-se igual probabilidade de fixação de grão em qualquer posição do líquido. De acordo com o tratamento clássico, a fórmula geralmente utilizada é [35]:

$$u = \frac{D_L}{d_m} \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta H \Delta T}{k T T_f} \right) \right] ,$$

sendo D_L o coeficiente de difusão para o transporte atômico através da interface líquido-cristal; d_m é o espaço interatômico médio efetivo. No entanto, para super-resfriamentos não muito grandes, é possível se adotar a aproximação linear no super-resfriamento fornecida por Wilson e Frenkel [39], [40]. Nela, a expressão de razão de crescimento do grão é dado na forma:

$$u = u_0 \frac{\Delta T}{T_f} , \quad (3.22)$$

com u_0 constante.

Existe também o chamado crescimento dendrítico, cujo avanço da interface, ao invés de se apresentar como razoavelmente suave, procede na amostra fundida assumindo estruturas ramificadas em formas de árvores. As condições em que ocorre este tipo de crescimento ainda são discutidas, mas aparentemente estão associadas a altos valores de super-resfriamento, a efeitos anisotrópicos contidos na tensão interfacial ou nas razões de crescimento [41]. Devido à complexidade do assunto e ao fato que após a solidificação as amostras apresentam uma estrutura granular, nos limitaremos ao tratamento a baixos valores de super-resfriamento e crescimento contínuo dos grãos.

Infelizmente, as observações em escala atômica do crescimento de uma amostra fundida não são geralmente possíveis de serem realizadas e, por isso, a natureza da interface sólido-líquido para os metais é um tema frequentemente abordado por vários modelos. Contudo, existem fortes indícios que a maioria dos metais se resfriem através de um crescimento contínuo [42], o que nos permite considerar a expressão (3.22) para a velocidade como apropriada (para pequenos valores de super-resfriamento).

3.4 Modelo de solidificação

O nosso modelo de solidificação é constituído de duas equações diferenciais acopladas para a temperatura e a fração solidificada. Nele são empregados calores específicos (fase sólida e líquida) constantes.

As equações de temperatura e fração solidificada contêm:

- (a) efeitos de *impingement* dos grãos e de crescimento dos grãos fantasmas dentro de outros. Essa inclusão é realizada através dos modelos KJMA correspondendo à distribuição randômica de germes [17],[14], [15], à formulação de Austin-Rickett correspondendo a algum grau de aglomeração dos núcleos [31],[24] e ao modelo empírico correspondendo a algum tipo de ordenação na distribuição dos núcleos [29];
- (b) a razão de nucleação heterogênea por unidade de volume (3.21) no qual são utilizados alguns parâmetros não muito bem conhecidos;
- (c) razão de crescimento linear dos grãos proporcional à temperatura de super-resfriamento (3.22).

Podemos escrever em forma adimensionalizada a equação (3.1):

$$\frac{d}{dt} \left[(\lambda + \theta - 1)(1 - V_1) + \frac{C_s}{C_l}(\theta - 1)V_1 \right] = -q \quad , \quad (3.23)$$

sendo $\theta(= T/T_f)$ a temperatura normalizada pela temperatura de fusão; $\lambda = \Delta H/(C_l T_m)$ onde ΔH é o calor de fusão molar e M é a massa molar do material; $q = MQ/C_l T_m$ a razão entre o fluxo de calor por mol e $C_l T_m$.

A fração solidificada é calculada a partir da equação fenomenológica de Hillert que leva em conta o *impingement*:

$$\frac{dV_1}{dt} = (1 - V_1)^i \frac{dV_{1ex}}{dt} \quad ,$$

onde, restringindo-nos ao caso de crescimento esférico dos grãos, podemos convenientemente utilizar $V_{1ex} = \frac{4\pi}{3} \int_0^t dt' I(t') \left(\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \right)^3$, para o caso de temperatura uniforme mas dependente do tempo.

A fim de se obter uma equação diferencial para a fração solidificada, podemos dividir dV_1/dt por $(1 - V_1)^i$, aplicar várias vezes o teorema de Leibniz, e obter:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{u} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{u} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{u} (1 - V_1)^{-i} \frac{dV_1}{dt} \right] \right] \right] = 8\pi I \quad . \quad (3.24)$$

A razão de nucleação I (por unidade de volume e tempo) pode ser reescrita utilizando-se a equação (3.21) e a equação (3.19) na forma adimensionalizada:

$$I = I_0 \exp \left[- \frac{\epsilon}{\theta \left((1 - \theta) \left(1 - \frac{(1 - C_s/C_l)(1 - \theta)}{\lambda(1 + \theta)} \right) \right)^2} \right] \quad , \quad (3.25)$$

sendo $\epsilon = \frac{16\pi\gamma_{LC}^3}{3kT_f} \left(\frac{V_{mol}}{\Delta H} \right)^2 f(\varphi_{cs})$ e $\lambda = \Delta H/(C_l T_f)$.

Para super-resfriamentos bastante menores que o de *hypercooling*, a velocidade de crescimento (3.22) pode ser aproximada:

$$u = u_0(1 - \theta) \quad , \quad (3.26)$$

onde u_0 é uma constante.

Assim, a equação (3.24) torna-se:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{1 - \theta} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{1 - \theta} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{1 - \theta} \frac{dV_1/dt}{(1 - V_1)^i} \right] \right] \right] = \\ & = A \exp \left[- \frac{\epsilon}{3\theta \left((1 - \theta) \left(1 - \frac{(1 - c_s/c_l)(1 - \theta)}{\lambda(1 + \theta)} \right) \right)^2} \right] \quad , \end{aligned} \quad (3.27)$$

onde $A = 8\pi I_0 u_0^3$.

O problema agora é reduzido à solução das duas equações acopladas (3.23), (3.27), porém para isso é preciso especificar q . No caso da levitação espacial o termo q é devido essencialmente a perdas radiativas e poderia ser escrito como proporcional à temperatura a quarta da amostra, porém a curva experimental para o Zr mostra um comportamento essencialmente linear no tempo da queda de temperatura na fase de resfriamento anterior à solidificação. Isso não poderia resultar das perdas radiativas com um coeficiente de

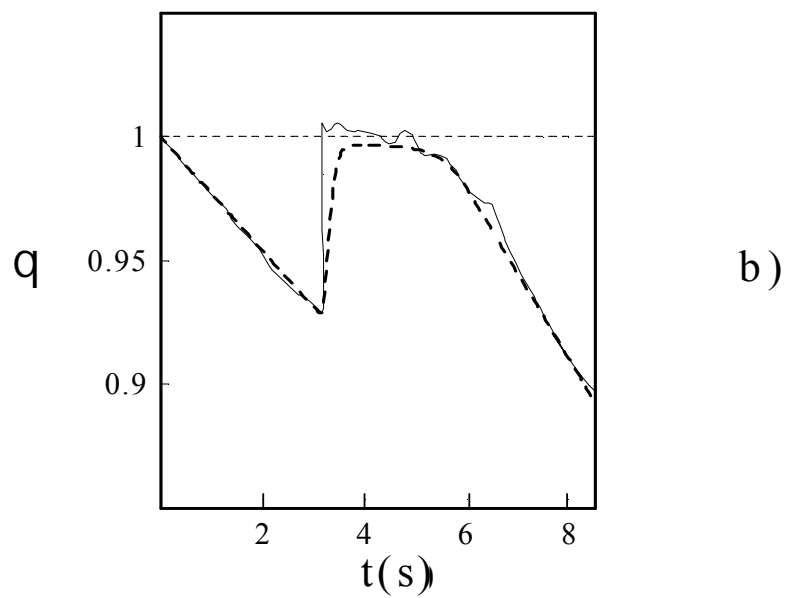
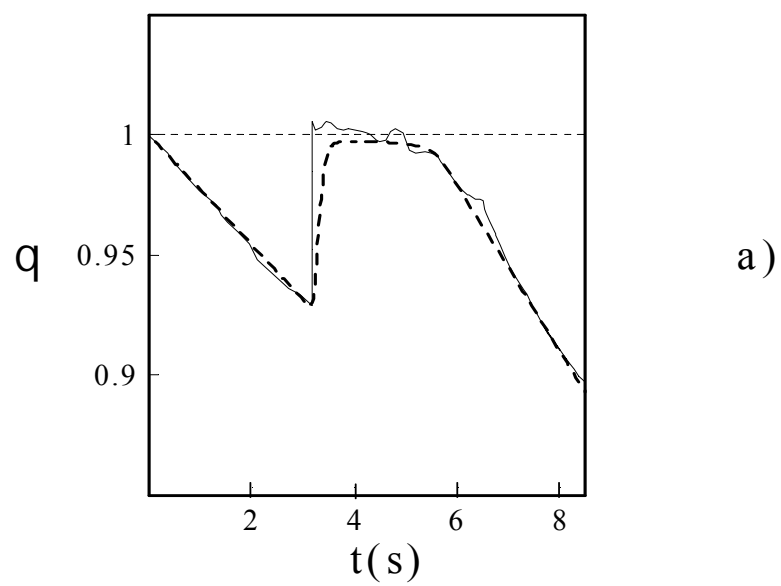
emissão total semiesférica constante e capacidade calorífica molar constante da amostra. Devido a isso pareceu-nos mais apropriado aproximar o termo q como constante. Isso facilita enormemente a solução numérica do problema, e permite reduzir o problema a apenas uma equação diferencial ordinária para a fração solidificada.

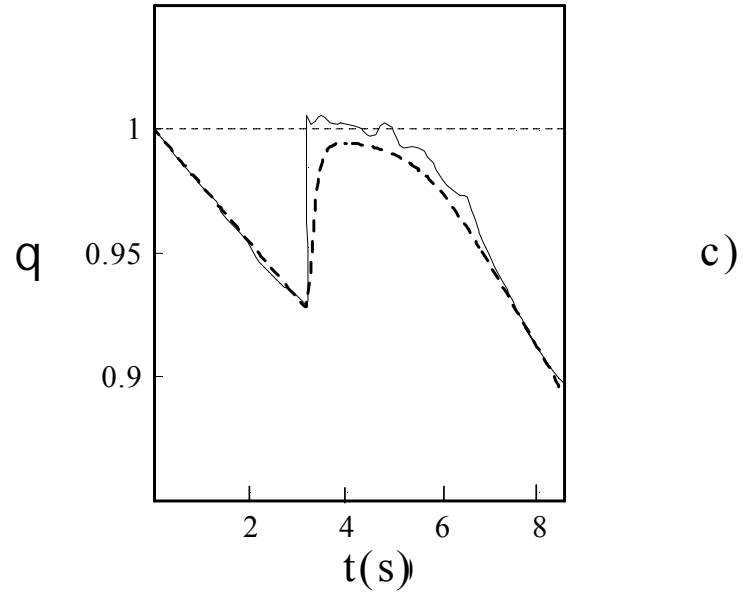
Com o objetivo de mostrar um exemplo de aplicação, foi considerado o resultado experimental para a história de temperatura do Zr obtida durante a missão IML-2 de 1994 no aparato TEMPUS (ver Figura 3.1)[2]. A escolha do Zr deve-se à publicação de uma boa curva de temperatura em função do tempo e, além disso, a existência de controvérsias a respeito dos seus parâmetros termofísicos [43]. A partir dos dados experimentais é possível observar o comportamento linear da temperatura antes da recalescência e inferir um valor $q \cong 0.023 \text{ s}^{-1}$. Isto permite integrar a equação (3.23) e obter

$$\theta = 1 + \frac{V_1 \lambda - qt}{1 + V_1(C_s/C_l - 1)} \quad .$$

Consequentemente, (3.27) reduz-se a uma equação diferencial ordinária não linear que permite ser numericamente integrada, a partir das condições iniciais para a fração cristalizada e suas derivadas superiores iguais a zero. Com o objetivo de reproduzir o máximo valor de super-resfriamento de $160K$ observado antes da recalescência, e as diferentes inclinações antes da recalescência e após o platô, foi encontrado que $\frac{C_s}{C_l} = \frac{2}{3}$ e variando A de 10^{30} a 10^{50} o valor de ϵ muda de 0.2 para 0.38, independentemente do valor de i no fator de *impingement*. Para reproduzir o comportamento da temperatura após o platô, próximo a temperatura de fusão, é necessário especificar o calor latente de fusão como $\lambda = \Delta H/(C_l T_f) = 0.124$ em todos os casos.

Resultados numéricos são apresentados para $A = 10^{40}$ e $\epsilon = .29$ nas Figuras 3.7_{a)b)c)} onde as linhas cheias reproduzem as medidas experimentais e o tempo inicial corresponde ao instante em que, durante o esfriamento na fase líquida, a temperatura da amostra de Zr se iguala a de fusão. O caso *a)* corresponde a $i = 0.75$; *b)* a $i = 1$ e *c)* a $i = 2$. Na Figura 3.8 apresentamos a evolução das frações solidificadas de acordo com as diferentes escolhas para o expoente i no fator de *impingement*.





Figuras 3.7- Temperatura normalizada versus tempo para a amostra de Zr.

A linha cheia indica as medidas experimentais e a linha pontilhada os resultados numéricos para $A = 10^{40}$ e $\epsilon = 0.29$ na razão de nucleação.

a) corresponde ao caso $i = 0.75$ para o fator de *impingement*; b) $i = 1$; c) $i = 2$.

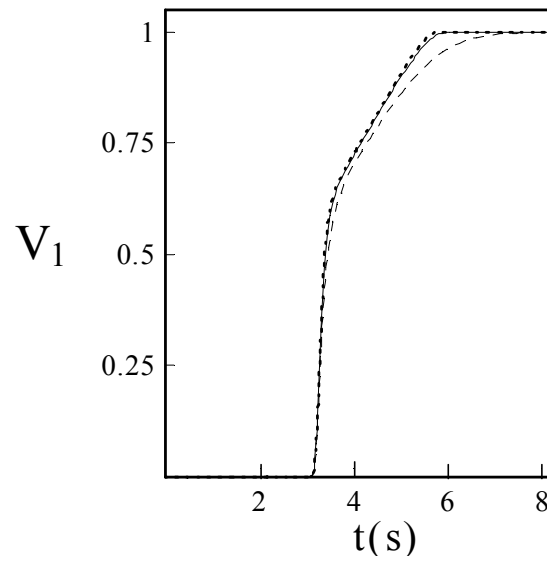


Figura 3.8 - Fração transformada *versus* tempo para a amostra de Zr (mesmos casos das Figuras 3.7). Linha pontilhada: caso *a*); cheia: *b*); e tracejada: *c*) .

3.4.1 Discussão

Como pode ser visto nas Figuras 3.7, as curvas de temperatura não são reproduzidas muito bem durante a recalescência. Isto é devido essencialmente à suposição de temperatura uniforme que implica num processo de solidificação mais lento (provavelmente há uma rápida solidificação de uma camada superficial da amostra e, no seu interior, a fase líquida gradualmente aumenta sua temperatura e se solidifica). Entretanto, a despeito do comportamento oscilatório e irregular do registro experimental (devido ao movimento flutuante da amostra posicionada e atrasos na resposta do pirômetro), após a recalescência o comportamento reproduzido é bastante aceitável. Com o objetivo de reproduzir o início da recalescência, o parâmetro ϵ foi ajustado com um pequeno intervalo relativo, mesmo quando a constante A é alterada em 20 ordens de grandeza. O ajuste numérico, após a fase de recalescência, parece melhor quando o expoente no fator de *impingement* vale 1, correspondente à distribuição randômica de grãos dentro da amostra. O caso $i = 0.75$ (grãos distribuídos com algum grau de ordem) é bastante semelhante ao caso $i = 1$ e o caso $i = 2$ (grãos distribuídos com algum grau de aglomeração) não parece ser tão adequado. As curvas apresentadas na Figura 3.8 mostram que a fração solidificada evolui similarmente no início da solidificação nos três casos considerados. Algumas diferenças podem ser observadas no fim da solidificação, quando um maior i implica em maiores tempos de saturação na fração solidificada.

Como já foi mencionado, o comportamento linear da curva de temperatura experimental antes da recalescência, mesmo que tenha sido representada de maneira simplificada na modelagem da razão de extração de calor, apresenta um intrigante aspecto. Em tal tipo de experimento as perdas de calor são devidas essencialmente à radiação (pode ser mostrado que a potência depositada na amostra, devida à dissipação ôhmica das correntes induzidas pelos campos de posicionamento, representa uma pequena fração do balanço de calor total [11],[12]), tal potência irradiada deveria diminuir conforme o decréscimo

da temperatura da superfície da amostra, no caso da emissividade hemiesférica total não se alterar apreciavelmente. Para a maioria dos metais líquidos, o calor específico parece aumentar com o aumento do super-resfriamento e isso deveria ser refletido através de uma diminuição da inclinação da curva de temperatura a medida que o super-resfriamento aumenta (concavidade para cima). Curiosamente este não parece ser o caso do Zr. Talvez, variações relativamente grandes na emissividade ou um comportamento atípico do calor específico do Zr líquido no estado super-resfriado, sejam responsáveis por tal comportamento. Como tais parâmetros não são bem conhecidos esta foi a razão de limitarmos nosso modelo à taxa de extração de calor e razão de calores específicos como constantes. Nosso resultado para a razão de calor específico $\frac{C_s}{C_l} = \frac{2}{3}$ permite estimar $c_l = C_l/M$ para o Zr próximo à temperatura de fusão uma vez que um valor confiável é escolhido para $c_s = C_s/M$. Se a estimativa citada na referência [43], $c_s \approx .45 J/gK$, for utilizada, obtemos $c_l \approx .67 J/gK$ correspondendo à entalpia molar de fusão $\Delta H = \lambda C_l T_m \approx 16.2 kJ/mol$. Estes dois últimos valores estão em bom acordo com os recomendados na mesma referência.

Os fatores catalítico e pré-exponencial na razão de nucleação, que regulam o processo de cristalização, não podem ser muito bem identificados já que a tensão interfacial e a velocidade de crescimento linear do grão também não são muito bem conhecidas. Neste aspecto, a literatura oferece uma gama de resultados muito diferentes para tais parâmetros em materiais à alta temperatura. Entretanto, se impusermos $f = 1$ é possível obter uma estimativa mínima para a tensão interfacial $\gamma_{\min} = \left(\frac{3\epsilon k T_m}{16\pi} \left(\frac{\Delta H}{V} \right)^2 \right)^{1/3}$ que no nosso caso, quando a constante A varia de 10^{30} a 10^{50} , corresponderá a um valor de γ_{\min} compreendido entre $0.074 [J/m^2]$ e $0.092 [J/m^2]$. Este intervalo parece ser bastante razoável para o Zr.

Ao integrarmos a razão de nucleação durante todo o processo, a fim de obtermos um grande número de grãos e utilizando o raio da amostra de Zr como 3.5mm, a constante u_0 valeria uma fração de m/s. Com um valor de super-resfriamento de $160K$ ($1 - \theta < 0.1$), a velocidade inicial de crescimento dos grãos seria muito pequena se compararmos com medidas típicas de crescimento dendrítico em outros materiais com maior grau de super-resfriamento [44]. Esta diferença, entretanto, se deve à suposição de temperatura uniforme

na amostra e ao modelo de crescimento esférico adotado.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Volkmann, G. Wilde, R. Willnecker e D. M. Herlach: *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 3028.
- [2] Team TEMPUS: in 'Materials and Fluids Under Low Gravity', (ed. L. Ratke, H. Walter, B. Feuerbacher), 233-252; 1995, Springer, Berlin.
- [3] J. Fransaer, A. V. Wagner e F. Spaepen: *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 1801.
- [4] C. G. Levi e R. Mehrabian: *Metall. Trans. A*, 1982, **13**, 221.
- [5] M. Epstein e H. K. Fauske: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1993, **36**, 2987.
- [6] H. N. Oguz e S. S. Sadhal: *J. Fluid Mech.*, 1987, **179**, 105.
- [7] R. M. Rasmussen, V. Levizzani and H. R. Pruppacher, *Pure Appl. Geophys.*, 1982, **120**, 702.
- [8] F. Feuillebois, A. Lasek, P. Creismas, F. Pigenonneau and A. Szniawski: *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **169**, 90.
- [9] M. Rappaz e M. Rettenmayr: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1998, **3**, 275.
- [10] L. D. Landau e E. M. Lifshitz: 'Fluid Mechanics', 2nd; 1987, Oxford, Pergamon Press.
- [11] R. A. Clemente: *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**, 2968.
- [12] E. Schwartz and J. Szekely: *Metall. Mat. Trans.*, 1998, **29B**, 1127.

- [13] V. Erukhimovitch and J. Baram: *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 6221.
- [14] W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1939, **135**, 416.
- [15] A. N. Kolmogoroff: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Matem.*, 1937, **1**, 355.
- [16] M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103.
- [17] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 212.
- [18] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 177.
- [19] <http://www.m-w.com/dictionary.htm>.
- [20] C. D. V. Siclen: *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11845.
- [21] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 1943, **15**, 1.
- [22] V. Erukhimovitch and J. Baram: *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 5854.
- [23] V. Sessa, M. Fanfoni e M. Tormellini: *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 836.
- [24] R. A. Clemente and A. M. Saleh: *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, n. 132102-1
- [25] E. Ruckenstein e T. Vavanellos: *AIChE Journal*, 1975, **21**, 756.
- [26] E. Ruckenstein and S. K. Ihm, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions I*, 1976, **72**, 764.
- [27] C. Michaelson, M. Dahms and M. Pfuff: *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 11877.
- [28] M. Hillert: *Acta Metall.*, 1959, **7**, 653.
- [29] A. M. Gokhale and C. V. Iswaran and R. T. DeHoff: *Metall. Trans.* 1980, **11A**, 1377
- [30] C. V. Iswaran and R. T. DeHoff: *Metall. Trans.* 1980, **11A**, 1229
- [31] J.B. Austin and R.L. Rickett: *Metals Technology*, Sept. 1938, T.P. No. 964.

- [32] B.S. Lement and M. Cohen: *Acta Metall.*, 1956, **4**, 469.
- [33] R. Becker e W. Döring: *Ann. Phys.*, 1935, **24**, 719.
- [34] D. Turnbull e J.C.Fisher: *J.Chem. Phys.* 1949, **17**, 71.
- [35] D. Turnbull: *Contemp. Phys.*,1969, **10**, 473.
- [36] G. J. Davies: 'Solidification and Casting'; 1973, London, Applied Science.
- [37] C. V. Thompson and F. Spaepen: *Acta Metall.*, 1979, **27**, 1855.
- [38] D. R. H. Jones and G. A. Chadwick: *Phil. Mag.*, 1971, **24**, 995.
- [39] H. A Wilson: *Phil. Mag.*, 1900, **50**, 238.
- [40] J. Frenkel: *Physik. Z. Soviet Union*, 1932, **1**, 498.
- [41] A. R Ubbelohde: 'Melting and Crystal Structure', 1965, London, Oxford University Press.
- [42] H. Biloni e W. J. Boettinger: in 'Physical Metallurgy', (ed. R. W. Cahn, P. Haasen), 669-843; 1996, Elsevier Science.
- [43] V. N. Korobenko, A. I. Savvatimski and K. K. Sevostyanov: *High Temp.-High Press.*, 2001, **33**, 647.
- [44] R. Willnecker, D. M. Herlach and B. Feuerbacher: *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**, 2707.

Capítulo 4

Conclusões

Nesta tese contribuímos em alguns aspectos teóricos no estudo dos metais líquidos, dedicando uma atenção especial aos problemas relacionados com a levitação eletromagnética espacial.

Apresentamos, no segundo capítulo da tese, uma interpretação teórica para a instabilidade observada no aparato TEMPUS durante a missão espacial IML-2. Nas experiências, após o desligamento das bobinas de aquecimento, as amostras levitadas foram expelidas de sua posição de equilíbrio em direção à gaiola, ocasionando os seus resfriamentos e a interrupção do experimento. No nosso modelo, adotamos uma aproximação de condutor perfeito para a gota condutora levitada, submetida aos campos oscilantes de posicionamento e aquecimento. Quando o campo de aquecimento é desligado a forma da gota deve ser aproximadamente esférica. Por outro lado, quando este campo é ligado, a sua forma pode ser alterada para um elipsóide prolato. Assim, após o desligamento das bobinas de aquecimento, a gota deve pulsar de uma forma elipsoidal prolata para oblata. Dessa forma, consideramos interessante estudar o comportamento de tais elipsóides submetidos aos campos magnéticos oscilantes produzidos pelo aparato TEMPUS, ao supormos três tipos de deslocamento (rígidos): deslocamento axial (ao longo do eixo de simetria do equilíbrio), deslocamento lateral (ao longo de um eixo perpendicular ao de simetria) e uma rotação em torno de um eixo perpendicular ao de simetria. Desses deslocamentos, surgem forças e torques de reação calculados na aproximação quase es-

tática das equações de Maxwell. A partir dos resultados das forças, que são restauradoras, em função da elongação do condutor, foi possível obter as frequências de oscilação axial e lateral da amostra. Estas frequências foram comparadas com resultados experimentais de uma amostra de ouro a 960°C e pôde-se verificar uma boa concordância neste caso: a frequência de oscilação axial é aproximadamente duas vezes maior que a frequência de oscilação lateral. Em relação aos cálculos de torques, estabelecemos as condições pelas quais se verificam os efeitos restauradores ou desestabilizantes sobre a gota, mediante sua rotação em torno do eixo perpendicular ao de simetria. As bobinas centrais (aquecimento) fornecem torques restauradores quando a gota apresenta uma elongação de $b/a > 1$ e, para $b/a < 1$, o torque apresenta-se como desestabilizante. Para uma elongação de $1 < b/a \lesssim 2$, as bobinas externas (posicionamento) fornecem um torque desestabilizante e, para as demais elongações, o torque é restaurador. A partir dos valores dos torques estimamos, utilizando os dados típicos do experimento TEMPUS, as frequências angulares de oscilação (caso de torque restaurador) ou as taxas de crescimento (caso de torque desestabilizante). Para elongações em torno de um, as frequências angulares são da ordem de alguns rad/seg para o caso de movimento oscilatório e, para o caso de movimento instável, os tempos típicos de crescimento são da ordem de frações de segundo até segundo. Utilizando as expressões de Rayleigh e Kelvin obtivemos, respectivamente, as frequências de pulsação em torno da forma esférica da ordem de 50 a 150 rad/seg e a taxa de amortecimento entre 0.05 e 0.2 s^{-1} . Portanto, a ordem de valores da taxa de crescimento do movimento de virada da gota estão dentro do intervalo entre as escalas associadas ao movimento de oscilação e decaimento. Ao se desligar os campos de aquecimento, a gota permanece uma parte do tempo na forma oblata, na qual haveria uma reação restauradora por parte das bobinas de posicionamento e, na outra parte do tempo, na forma prolata, seria possível acessar um regime instável, permitindo a existência de um efeito ponderomotivo desestabilizante. Com isso, explicamos alternativamente o problema verificado nos experimentos TEMPUS. Cabe ressaltar, ainda, que na literatura não encontramos nenhum trabalho que tratasse teoricamente da estabilidade de metais levitados no aparato TEMPUS, mesmo que a necessidade de tal tipo de estudo tivesse

sido apontado no trabalho do Team-TEMPUS em 1995.

Sob o ponto de vista da existência, de fato, de condutores metálicos com formatos prolato ou oblato podemos dizer que o caso prolato é uma forma de equilíbrio auto-consistente, enquanto o caso oblato não, se a pressão hidrostática no seu interior for considerada constante. Isto foi tratado na Seção 2.3, ao levarmos em conta a continuidade dos estresses normais à superfície das amostras (incluindo-se tensão superficial e pressões magnéticas médias). Portanto, a forma oblata das gotas podem apenas serem consideradas, aproximadamente, como equilíbrios de transição durante as pulsações das mesmas.

O terceiro capítulo foi desenvolvido com o objetivo de se formular um modelo, adequado e ao mesmo tempo simplificado, de solidificação em metais líquidos, aplicável a um resultado experimental da amostra de Zr, obtida no aparato TEMPUS. A motivação para isso surgiu do fato de existirem na literatura um número extremamente reduzido de trabalhos sobre solidificação para gotas esféricas (cerca de seis trabalhos). No decorrer da explanação foi possível abordar diversas questões fundamentais relacionadas ao problema da cinética de cristalização em metais líquidos. Tratamos sobre as divergências que existem na literatura acerca de uma expressão adequada para a fração cristalizada *versus* o tempo, que considerasse os efeitos de *impingement* numa amostra líquida. Obtivemos alguns resultados originais sobre a formulação geométrica da cristalização, que permitiram reduzir o caráter empírico de algumas formulações existentes na literatura.

Para descrevermos a solidificação foi também necessário definir expressões apropriadas de razão de nucleação e velocidade de crescimento. Em relação à primeira, utilizamos uma expressão da razão de nucleação heterogênea que levasse em consideração as diferenças entre os calores específicos do sólido e líquido. Isto foi realizado através da expressão de energia livre de Gibbs de volume, que está contida na razão de nucleação. Apesar da dificuldade em se conhecer uma expressão adequada de velocidade da interface de solidificação para um metal líquido, empregamos uma expressão que é característica do modelo de crescimento contínuo, em que todos os sítios de adsorção são equivalentes. Nos metais, este tipo de crescimento é apontado pela literatura como o mais provável de

ocorrer. Para pequenos valores de super-resfriamento, pôde-se adotar a relação de Wilson & Frenkel para a velocidade, que fosse proporcional ao super-resfriamento.

Com todas essas quantidades acima tratadas (efeitos de *impingement*, razão de nucleação heterogênea e razão de crescimento linear dos grãos) ficamos aptos a escrever e resolver numericamente a equação de balanço de energia, que é constituída de termos que relacionam o calor latente liberado na solidificação, com as energias internas da fração não cristalizada e cristalizada, respectivamente.

A comparação entre as curvas de temperatura em função do tempo, téóricas e experimentais, para as amostras de Zr, mostrou um bom acordo antes e após a recalescência. Outros resultados, possíveis de se obter através de nosso modelo, foram curvas de fração solidificada em função do tempo para diferentes fatores de *impingement*.

Finalmente, foi possível inferir algumas propriedades termo-físicas relevantes para o Zr:

- (a) 0.67J/gK para o calor específico da fase líquida (próximo à temperatura de fusão) a partir do valor do calor específico da fase sólida, ao se considerar a descontinuidade entre eles (o do líquido é 1.5 vezes maior que o do sólido), por exigência do ajuste do nosso modelo com a curva experimental;
- (b) a entalpia molar de fusão do Zr como 16.2 kJ/mol;
- (c) a tensão interfacial entre sólido e líquido mínima compreendida entre $0.074 [J/m^2]$ e $0.092 [J/m^2]$.

Ao compararmos os valores destas três propriedades com os valores propostos na literatura, verificamos um acordo bastante razoável.

Para concluir, podemos destacar alguns aspectos relacionados com este tópico de pesquisa sobre metais líquidos super-resfriados, que poderiam ser explorados futuramente. Por exemplo, incluir no tratamento das propriedades macroscópicas de equilíbrio e estabilidade, efeitos devidos a condutividade finita do material líquido e eventuais esoa-mentos internos. Outro aspecto interessante, é o estudo de modelos de solidificação que adotem hipóteses mais realistas para a temperatura, possivelmente incluindo efeitos de crescimento dendrítico dos cristais na fase inicial (antes do platô de temperatura). Neste

último caso cabe mencionar que existe também espaço para contribuições originais sobre uma eventual formulação estatística do fenômeno de ramificação das pontas dos dendritos, que em algumas referências é apontado como semelhante ao de nucleação.

Apêndice A

Coordenadas Esferoidais Prolatas e Oblatas

Detalharemos algumas expressões relevantes das coordenadas esferoidais prolata e oblata, utilizadas no Capítulo 2.

No Caso Prolato (Figura A.1) temos [1], [2], [4]:

$$x = \alpha^p \sinh \mu \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = \alpha^p \sinh \mu \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = \alpha^p \cosh \mu \cos \theta,$$

com $0 \leq \mu < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Sendo $2\alpha^p$ a distância entre os focos da elipse gerada pela seção transversal da gota prolata.

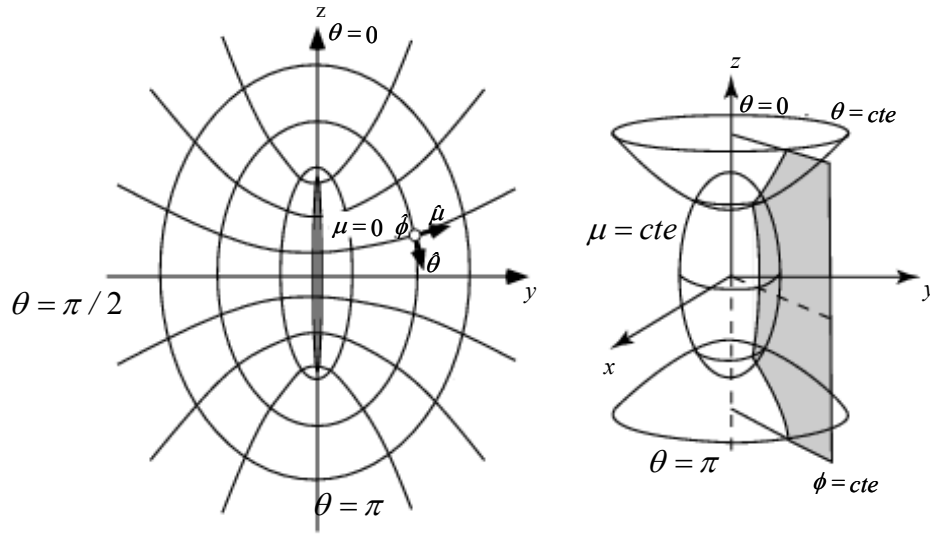


Figura A.1 - Coordenadas esferoidais prolatas (μ, θ, φ) . As superfícies coordenadas são os esferóides prolatos ($\mu = \text{cte}$), hiperbolóides de revolução ($\theta = \text{cte}$) e os semi-planos ($\phi = \text{cte}$).

O elemento de área na superfície $\mu = \mu_0$ é:

$$dA = \alpha^p (\sinh^2 \mu_0 + \sin^2 \theta)^{1/2} \sinh \mu_0 \sin \theta d\theta d\varphi \quad . \quad (\text{A.1})$$

O gradiente de um potencial escalar ϕ é dado por:

$$\nabla \phi = \frac{1}{\alpha^p (\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2}} \left[\hat{\mu} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} + \hat{\theta} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right] + \frac{\hat{\varphi}}{\alpha^p \sinh \mu \sin \theta} \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} \quad ,$$

O divergente de um vetor \mathbf{A} é dado por:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} = & \frac{1}{\alpha^p (\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)} \left\{ \frac{1}{\sinh \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} \sinh \mu A_\mu \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} \sin \theta A_\theta \right] \right\} + \frac{1}{\alpha^p \sinh \mu \sin \theta} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \quad . \end{aligned}$$

O rotacional de um vetor \mathbf{A} é dado por:

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{\alpha^p (\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta) \sinh \mu \sin \theta} \times$$

$$\det \begin{bmatrix} \widehat{\mu}(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} & \widehat{\theta}(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} & \widehat{\varphi} \sinh \mu \sin \theta \\ \frac{\partial}{\partial \mu} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ A_\mu(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} & A_\theta(\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)^{1/2} & A_\varphi \sinh \mu \sin \theta \end{bmatrix} .$$

O Laplaciano de um escalar ϕ é dado por:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{\alpha^{p^2} (\sinh^2 \mu + \sin^2 \theta)} \left\{ \frac{\partial^2 \phi}{\partial \mu^2} + \coth \mu \frac{\partial \phi}{\partial \mu} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right\}$$

$$+ \frac{1}{\alpha^{p^2} (\sinh^2 \mu \sin^2 \theta)} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} .$$

Para o caso oblato (Figura A.2) temos [1], [3], [4]:

$$x = \alpha^o \cosh \eta \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = \alpha^o \cosh \eta \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = \alpha^o \sinh \eta \cos \theta,$$

com $0 \leq \eta < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Sendo $2\alpha^o$ a distância entre os focos da elipse gerada pela seção transversal da gota oblata.

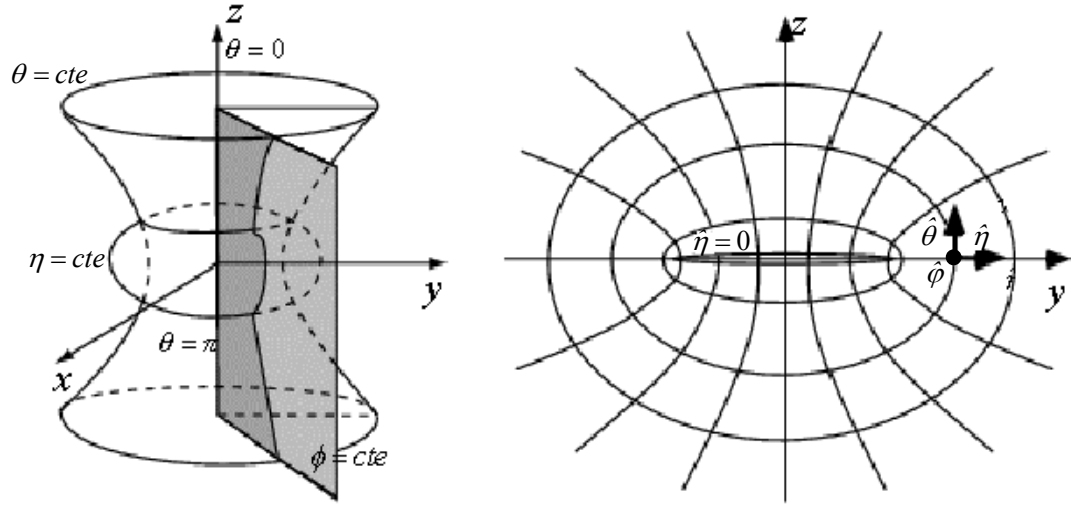


Figura A.2 - Coordenadas esferoidais oblatas (η, θ, φ) . As superfícies coordenadas são os esferóides oblatos $(\eta = \text{cte})$, hiperbolóides de revolução $(\theta = \text{cte})$ e os semi-planos $(\phi = \text{cte})$.

O elemento de área na superfície $\eta = \eta_0$ é:

$$dA = \alpha^o (\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} \cosh \eta_0 \sin \theta d\theta d\varphi \quad .$$

O gradiente de um potencial escalar ϕ , em coordenadas prolatas, é dado por:

$$\nabla \phi = \frac{1}{\alpha^o (\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2}} \left[\hat{\eta} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \hat{\theta} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right] + \frac{\hat{\varphi}}{\alpha^o \cosh \eta \sin \theta} \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} \quad .$$

O divergente de um vetor \mathbf{A} é dado por:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} = & \frac{1}{\alpha^o (\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)} \frac{1}{\sinh \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} [(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} \cosh \eta A_\eta] \\ & + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} \sin \theta A_\theta] + \frac{1}{\alpha^o \cosh \eta \sin \theta} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \quad . \end{aligned}$$

O rotacional de um vetor \mathbf{A} é dado por:

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{\alpha^o (\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta) \cosh \eta \sin \theta} \times$$

$$\det \begin{bmatrix} \hat{\eta}(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} & \hat{\theta}(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} & \hat{\varphi} \cosh \eta \sin \theta \\ \frac{\partial}{\partial \rho} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ A_\eta(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} & A_\theta(\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)^{1/2} & A_\varphi \cosh \eta \sin \theta \end{bmatrix} .$$

O laplaciano de um escalar ϕ é dado por:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{\alpha^{o^2} (\cosh^2 \eta - \sin^2 \theta)} \left\{ \frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2} + \tanh \eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right\}$$

$$+ \frac{1}{\alpha^{o^2} (\cosh^2 \eta \sin^2 \theta)} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} .$$

Referências Bibliográficas

- [1] P. M. Morse e H. Feshbach: 'Methods of Theoretical Physics', 1953, New York, MacGraw-Hill, Part II, pg. 1285.
- [2] P. Moon, D. E. Spencer: 'Field Theory Handbook', 2 edn; 1988, Berlim Springer-Verlag, pg. 28.
- [3] P. Moon, D. E. Spencer: 'Field Theory Handbook', 2 edn; 1988, Berlim Springer-Verlag, pg. 31.
- [4] W. R. Smythe: 'Static and Dynamic Electricity', 2 edn; 1950, New York, McGraw-Hill, sect. 7.02.

Apêndice B

Polinômios e Funções Associadas de Legendre de 2^a Espécie

No caso prolato, foram utilizados os seguintes polinômios e funções associadas de Legendre de segunda espécie [1]:

$$P_1(\cosh \mu) = \cosh \mu \quad ,$$

$$P_2(\cosh \mu) = -\frac{1}{2} + \frac{3 \cosh^2 \mu}{2} \quad ,$$

$$Q_1(\cosh \mu) = \frac{1}{2} \cosh \mu \log \left[\frac{1 + \cosh \mu}{-1 + \cosh \mu} \right] - 1 \quad ,$$

$$Q_2(\cosh \mu) = -\frac{3 \cosh \mu}{2} + \frac{1}{4}(-1 + 3 \cosh^2 \mu) \log \left[\frac{1 + \cosh \mu}{-1 + \cosh \mu} \right] \quad .$$

No caso oblato, foram utilizados os seguintes polinômios e funções associadas de Legendre de segunda espécie, com argumento imaginário de acordo com a definição fornecida por Smythe [2]:

$$P_1(i \sinh \eta) = i \sinh \eta \quad ,$$

$$P_2(i \sinh \eta) = -\left(\frac{1}{2} + \frac{3 \sinh^2 \eta}{2}\right) \quad ,$$

$$Q_1(i \sinh \eta) = -1 + \sinh \eta \operatorname{arccot}(\sinh \eta) \quad ,$$

$$Q_2(i \sinh \eta) = -\frac{3i \sinh \eta}{2} + \frac{1}{2}i \operatorname{arccot}(\sinh \eta)(1 + 3 \sinh^2 \eta) \quad .$$

Referências Bibliográficas

- [1] P. M. Morse e H. Feshbach: 'Methods of Theoretical Physics', 1953, New York, MacGraw-Hill, Part II, pg. 1285.
- [2] W. R. Smythe: 'Static and Dynamic Electricity', 2 edn; 1950, New York, McGraw-Hill, sect. 7.02.

Publicações

Artigos:

- 1) A. M. Saleh e R. A. Clemente: Equilibrium and Stability of Ellipsoidal Liquid Metal Drops in TEMPUS Like Experiments, *J. Phys. Soc. Japan*, 2001, **70**, 86.
- 2) R. A. Clemente and A. M. Saleh: Crystallization Kinetics: A Solution for Geometrical Impingement, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, n. 132102-1
- 3) A. M. Saleh e R. A. Clemente: Stability of Ellipsoidal Conductors in TEMPUS Like Microgravity Configurations, *IEEE Trans. on Magn.*, 2002, **38**, 3454.

Congresso Internacional

- 1) A. M. Saleh e R. A. Clemente: Recalescence Modeling for Undercooled Spherical Metallic Samples, apresentação de painel na conferência Rapidly Quenched & Metastable Materials, 25-30 de agosto de 2002, Oxford, UK.

Congressos Nacionais

- 1) R. A. Clemente e A. M. Saleh: Uma solução para o problema do *impingement* na Cinética de Cristalização, apresentação de painel no XXV ENFMC, 7-11 de maio de 2002.
- 2) A. M. Saleh e R. A. Clemente: Uma Abordagem sobre Levitação Magnética, apresentação de painel no I Encontro de Jovens Pesquisadores no IFGW, 04-05 de setembro de 2000, Campinas, SP.